Chemie

Tricyclische innere Komplexsalze von Uran und Vanadin.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

Vorgelegt von

Hermann Thielert

aus Wuppertal-Elberfeld.

Bonn 1937

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. Paul Pfeiffer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen, die er mir im Laufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Theoretischer Teil.

A. Einleitung 9
B. Uranylkomplexsalze 14
C. Vanadinkomplexsalze 23

Experimenteller Teil.

I. Schiff'sche Basen, die den Komplexsalzen zugrunde liegen. 39
A. Optisch inaktive Azomethine 39
1. Salicylaldehyd-äthylendiimin 39
2. Salicylaldehyd-propylendiimin 39
3. Salicylaldehyd-trimethylendiimin 39
4. Salicylaldehyd-tetramethylendiimin 40
5. Salicylaldehyd-pentamethylendiimin 40
6. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin 41
a) Darstellung von rac. Diphenyläthylendiamin 42
b) Darstellung der Schiff'schen Base 42
7. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin 43
8. Salicylaldehyd-m-phenylendiimin 43
9. Bis-salicylal-benzidin 44
10. Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben 44
a) Darstellung von 4,4'-Diaminostilben 44
b) Darstellung der Schiff'schen Base 44
11. Bis-salicylal-4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfosaures Natrium . . . 46
12. Resorcylaldehyd-äthylendiimin 46
a) Neue Darstellung von Resorcylaldehyd 46
b) Darstellung der Schiff'schen Base 46
13. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin 47
a) Darstellung von 2-Oxy-1-naphthaldehyd 47
b) Darstellung der Schiff'schen Base 48
14. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyl-äthylendiimin 48
15. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin 49

Seite

16. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin 49
a) Darstellung von o-Oxyacetophenon 49
b) Darstellung der Schiff'schen Base 49
17. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin 50
18. o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin 50
19. Resacetophenon-äthylendiimin 50

B. Optisch aktive Azomethine. 51

a. Darstellung der Ausgangsmaterialien 51
1. d(—)Propylendiamin-hydrochlorid 51
2. l(+)Propylendiamin-hydrochlorid 52
3. cis-bis-aminomethyl-Camphocean-hydrochlorid 52
4. (—)Diphenyläthylendiamin 55
b. Darstellung der Schiff'schen Basen 56
1. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin 56
2. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin 56
3. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin 56
4. Bis-salicylal-cis-bis-aminomethyl-camphocean 57
5. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan . . . 57
c. Das Drehungsvermögen der Schiff'schen Basen und der zugehörigen Diamine 58

II. Uranyl-und Vanadinkomplexsalze der optisch inaktiven Schiff'schen Basen 62

A. Komplexsalze mit Nebenvalenzfünferringen 62
1. Salicylaldehyd-äthylendiimin-uranyl 65
2. Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd 64
3. Salicylaldehyd-propylendiimin-uranyl 66
4. Salicylaldehyd-propylendiimin-vandinoxyd 67
5. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-uranyl 69
6. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd 70
7. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-uranyl 70
8. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd 72
9. Versuch zur Darstellung von Resorcylaldehyd-äthylendiimin-uranyl 74
10. Resorcylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd 74
11. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin-uranyl 76
12. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd 77
13. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin-uranyl 78
14. 2-Oxy-1-uaphthaldehyd-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd . . . 79
15. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin-uranyl 80

Seite

16. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin-vanadoxinoxyd 81
17. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin-uranyl 82
18. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin-vanadinoxyd 83
19. Versuch zur Darstellung von o-Oxyacetophenondiphenyl-äthylendiimin-uranyl 84
20. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd 84
21- o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin-uranyl 84
22. Versuch zur Darstellung von o-Oxyacetophenon-o-phenylen-diimin-vanadinoxyd 85
23. Versuch zur Darstellung von Resacetophenon-äthylendiimin-uranyl und -vanadinoxyd 85

B. Komplexsalze mit Nebenvalenzsechserringen 86

1. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-uranyl 86
2. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-vanadinoxyd 86
3. Versuch zur Darstellung von Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-uranyl- und -vanadinoxyd 87

C. Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen mit höhergliedrigen Nebenvalenzringen 88

1. Mit Salicylaldehyd-tetramethylendiimin 88
2. Mit Salicylaldehyd-pentamethylendiimin 88
3. Mit Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben 88
4. Mit Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben-2,2-disulfosaurem-Natrium . 89
5. Mit Bis-salicylal-benzidin 89

D. Austausch von komplexocyclisch gebundenen Zentralatomen gegen Vanadin 90

1. Ersatz von Magnesium durch Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium 99
2. Ersatz von Eisen durch Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd 90
3. Versuch zum Ersatz von Kupfer durch Vanadin im Salicyl-aldehyd-äthylendiimin-kupfer 91

E. Bestimmung der Wertigkeit des Vanadins und der Konstitution der Vanadinkomplexsalze 92

1. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-dichlorid 92
2. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-diacetat 93

Seite

III. Uranyl- und Vanadinkomplexsalze optisch aktiver Schiff'scher Basen 95

A. Darstellung der Komplexsalze 95

1. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-uranyl 95
2. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-vanadinoxyd 96
3. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin-vanadinoxyd 97
4. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-uranyl 97
5. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd 98
6. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vanadinoxyd 98
7. Versuch zur Darstellung von Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-uranyl 99
8. Versuche zur Darstellung von Bis-salicylal-cis-bis-amino-methyl-camphocean-uranyl und -vanadinoxyd 99

B. Das Drehungsvermögen der Uranylkomplexsalze . . 100

C. Die anomale Rotationsdispersion der Vanadinkomplexe 102

IV. Anhang 106

A. Darstellung von Kupfer- und Nickelkomplexsalzen der Diphenyläthylendiaminreihe 106

1. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-kupfer 106
2. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-nickel 107

B. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid als Modellkatalase für das Leuchten von 3-Aminophthalsäure-hydrazid 108

Theoretischer Teil

A. Einleitung.

Im Periodischen System der Elemente stehen die Hauptkomplexbildner in der Mitte der ersten großen Periode. Es sind dies die Metalle: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn. Man kennt zahllose Ein- und Anlagerungsverbindungen dieser Elemente; auch wird die Reihe der inneren Komplexsalze, die der bicyclischen, tricyclischen und tetracyclischen Reihe angehören, täglich größer. Besonders zahlreich und gut untersucht sind die Komplexsalze des Chroms. Dagegen ist relativ wenig über die komplexbildenden Eigenschaften des Vanadins bekannt, welches dem Chrom im Periodischen System unmittelbar benachbart ist. Ebenfalls ist das letzte Glied der Chromfamilie, das Uran, wenig in komplexchemischer Hinsicht untersucht. Im folgenden soll eine kurze Übersicht über bereits bekannte Komplexsalze von Uran und Vanadin gegeben werden, wobei vor allem alle gesicherten Untersuchungen über innere Komplexsalze angeführt werden.

Bei den rein anorganischen Verbindungen sei kurz auf die beiden Fluorooxosalze hingewiesen:

$$\left[U\begin{matrix}O_2\\F_5\end{matrix}\right]Me_3 \quad ^{1)} \qquad \left[V\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right]Me_2 \quad ^{2)}$$

Eine schöne Analogie finden wir bei folgenden Einlagerungsverbindungen des dreiwertigen Vanadins und des dreiwertigen Chroms:

---

[1]) A. Werner, Z. anorg. u. allg. Ch. 9, 407 (1895).

[2]) A. Piccini, B. 21, 586 (1888).

$$\left[\begin{array}{l} Py\,.\;\;.\,OH_2 \\ Py\,.\,V\,.\,OH_2 \\ H_2O\,.\;\;.\,SO_4 \end{array}\right] HSO_4 \qquad \left[\begin{array}{l} Py\,.\;\;.\,OH_2 \\ Py\,.\,Cr\,.\,OH_2 \\ H_2O\,.\;\;.\,OH_2 \end{array}\right] \begin{array}{l} SO_4 \\ HSO_4 \end{array} \xrightarrow{\text{Erh.}} \left[\begin{array}{l} Py\,.\;\;.\,OH_2 \\ Py\,.\,Cr\,.\,OH_2 \\ SO_4\,.\;\;.\,SO_4 \end{array}\right] H$$

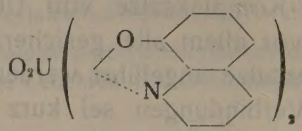
smaragdgrün [1]) rot [2]) grün

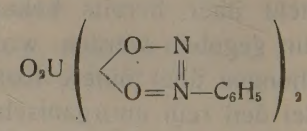
wobei das bisher unbekannte Dipyridin-triaquo-sulfato-chromibisulfat, welches als Zwischenglied der Chrom-Reihe anzunehmen ist, sogar formelmäßig mit dem Vanadinkomplexsalz übereinstimmen würde. Bei den reinen Einlagerungsverbindungen des Urans sei kurz auf die in neuerer Zeit von Rascanu [3]) dargestellten Komplexsalze mit p-Nitrosodimethylanilin hingewiesen:

$$\left[\; O_2U\big(ON\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\big)_2 \;\right] Cl_2 \qquad \text{orangerot}$$

$$\left[\; O_2U\big(ON\,.\,C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\big)_2 \;\right] (NO_3)_2 \qquad \text{ziegelrot}$$

Sie dienen zum mikrochemischen Nachweis von Uran. Untersuchungen über die quantitative Bestimmung von Uran und Vanadin führten zur Auffindung von wasserunlöslichen inneren Komplexsalzen der beiden Metalle. Mit 8-Oxychinolin [4]) und mit Kupferron [5]) erhält man die schön kristallisierten Uranylsalze:

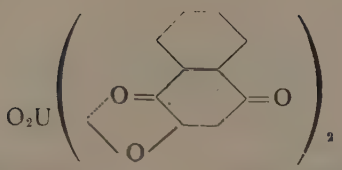




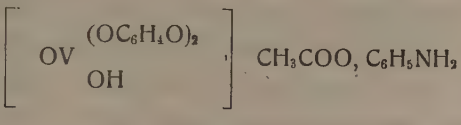
Von prachtvoll roter Farbe ist das Uranylkomplexsalz des Isojuglons: [6])

---

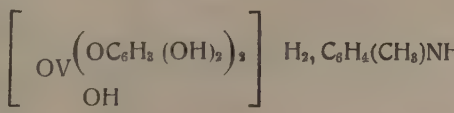
[1]) G. Scagliarini, Gazz. chim. ital. 55, 46.
[2]) P. Pfeiffer, Z. anorg. u. allg. Ch. 31, 430 (1902).
[3]) C. 1933, 3039.
[4]) R. Berg, Journ. pr. Ch. 115, 183 (1927).
[5]) A. Martini, Mikrochemie 6, 152 (1928).
[6]) A. Mangini u. R. Stratta, Gazz. chim. ital. 62, 694 (1932).



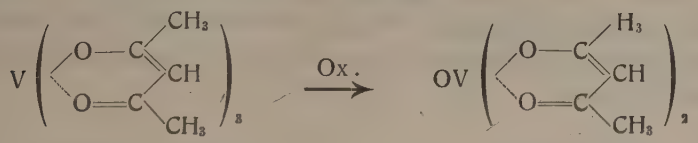
Gibt man zu wenig Vanadintrichlorid eine Lösung von Brenzkatechinacetat und Anilin bzw. Piperazin, so erhält man schwarze, glänzende Kristalle. A. Martini formuliert diese Verbindungen unter Annahme von fünfwertigem Vanadin folgendermaßen: [1])



Eine analoge Verbindung mit dreiwertigem Vanadin erhält man aus Vanadintrichlorid, Pyrogallol und o-Toluidin: [2])



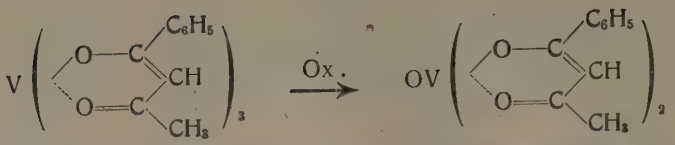
Ebenfalls dreiwertig ist das Vanadin in den Komplexsalzen aus Acetylaceton und Benzoylaceton. Diese Verbindungen werden in Lösung schon durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei das Vanadin in die vierwertige Stufe übergeht. [3])



dunkelbraune Platten
F: 185—190°

grüne Prismen
F. undefinierbar

[1]) Mikrochemie 6, 63—66 (1928).
[2]) A. Martini, Mikrochemie 7, 233.
[3]) G. Morgan u. H. Webster Moss, J. of the chem. Soc. 103, 78 (1913).

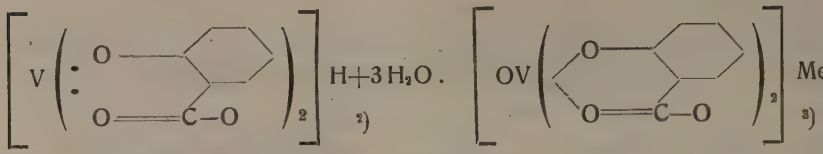


schokoladenbraune Blättchen
F: 218—220°

smaragdgrüne Blättchen
F: 214°

Interessant ist die Tatsache, daß diese Verbindungen Schmelzpunkte besitzen. Außerdem zeigt das Vanadylbenzoylaceton die Fähigkeit, organische Basen, wie Pyridin, Piperidin und Anilin aufzunehmen. Hierbei wird stets nur ein Mol. Base addiert. [1])

Vanadin und Uran geben auch mit Salicylsäure charakteristische innere Komplexsalze. Das Vanadin tritt dabei wiederum in der dreiwertigen und der vierwertigen Stufe auf.

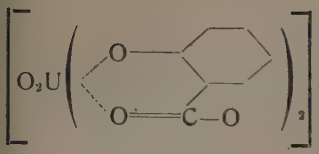


Die Disalicylatovanadate sind analog den Disalicylatoferriaten von Weinland und Herz gebaut. [4])

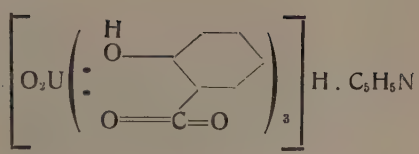
Neben dem roten Disalicylatouranat [5]) gibt es noch ein gelbes Trisalicylatouranat. Hier substituiert das Uran nicht den Wasserstoff der Hydroxylgruppe, sondern den Wasserstoff der Carboxylgruppe.

---

[1]) E. Parisi, Gazz. chim. ital. 57, 859 (1927))
[2]) G. Scagliarini u. A. Airoldi, Gazz. chim. ital. 55, 45.
[3]) G. A. Barbieri, C. 1915, I, 733; C. 1916, II, 1011.
[4]) A. 400, 219 (1913).
[5]) R. Weinland und K. Hager, Z. anorg. allg. Ch. 160, 197—200 (1927).

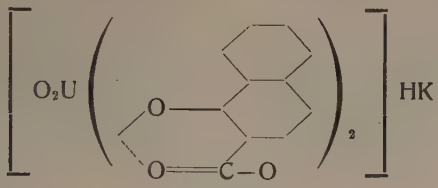


rot



gelb

Verwandt mit dem Disalicylatouranat ist das 1-Naphthol-2-carbonsäureuranat:



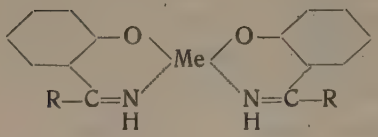
rot [1])

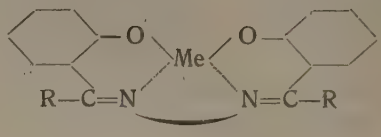
Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß die Bildung innerer Komplexsalze mit Uran und Vanadin als Zentralatomen durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Es schien daher eine lohnende Aufgabe zu sein, einmal Uran und Vanadin in Schiffsche Basen vom Typ des Salicylaldehyd-äthylendiimins einzuführen, um so zu tricyclischen orthokondensierten Nebenvalenzringen mit Uran und Vanadin zu gelangen.

[1]) L. Fernandes, C. 1928, 313.

B. Uranylkomplexsalze.

Wie P. Pfeiffer und Mitarbeiter [1]) gezeigt haben, gelingt es überraschend leicht, Metalle in Schiff'sche Basen unter innerer Komplexsalzbildung einzubauen. Man gelangt so zu spiranartigen Systemen mit heterocyclischen Nebenvalenzringen. Je nach der vorliegenden Schiff'schen Base gehören diese inneren Komplexsalze entweder der bicyclischen oder der tricyclischen Reihe an [2])

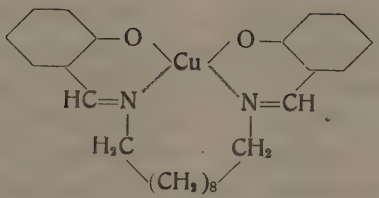




Die Konstitution und Konfiguration der Metallkomplexsalze mit dreifachen orthokondensierten Nebenvalenzringen wurde mit Hilfe des Cottoneffekts [3]) eindeutig aufgeklärt. [4]) [5]). Komplexsalze dieses Typs sind bisher von den Metallen: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd bekannt. Sie wurden in den meisten Fällen durch Einwirkung der komplexen o-Oxyaldehyd- oder o-Oxyketonmetallsalze, auf aliphatische und aromatische Diamine erhalten. Hierbei bilden sich besonders leicht Nebenvalenzfünfer- und sechserringe aus; jedoch ist es P. Pfeiffer gelungen, im Salicylaldehyd-dekamethylendiimin-kupfer [6]) einen Nebenvalenzring mit 13 Gliedern zu verwirklichen:

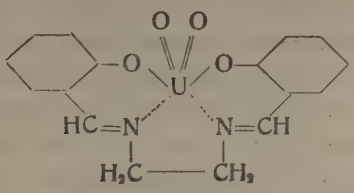
---

[1]) A. 503, 84—130 (1933).
[2]) Es werden hier nur die Nebenvalenzringe gezählt.
[3]) A. chim. phys. (7) 8, 347 (1896).
[4]) H. Plitzner, Diss. Bonn 1935.
[5]) Th. Hesse, Diss. Bonn 1937.
[6]) A. 503, 97 (1933).

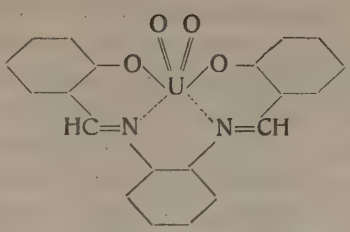


Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus; sie sind säureempfindlich, aber meistens sehr stabil gegen verdünnte Alkalien.

Die im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Uranylkomplexsalze der tricyclischen Reihe wurden ausnahmslos durch Einwirkung von Uranylacetat auf Schiff'sche Basen gewonnen. Es war nicht möglich, Uranylkomplexsalze von o-Oxyaldehyden oder o-Oxyketonen zu fassen, so daß also die alte Methode zur Darstellung der tricyclischen Komplexsalze nicht in Frage kam. Die beiden einfachsten Komplexsalze der Reihe leiten sich vom Salicylaldehyd-äthylen-diimin und vom Salicylaldehyd-o-phenylen-diimin ab:



rotorange



leuchtend rot

Sie stellen schön kristallisierte Substanzen von leuchtend rotorange bzw. roter Farbe dar. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther und Ligroin, sind sie mit roter Farbe löslich; am besten lösen sie sich in aromatischen Aminen wie Pyridin und Anilin. Sie besitzen die Fähigkeit, ein Mol. Lösungsmittel z. B. Pyridin und Methanol zu addieren.

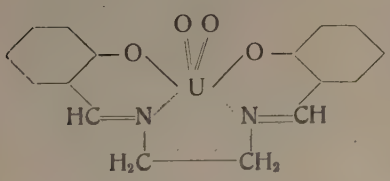
Durch Trocknen im Vakuum bei 145° wird das Lösungsmittel im allgemeinen quantitativ wieder abgespalten. Im Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-uranyl ist ein Mol. Pyridin allerdings so fest gebunden, daß es durch thermische Einflüsse nicht mehr zu entfernen ist. Selbst tagelanges Erhitzen auf 210° im Vakuum bewirkt keine Gewichtsverminderung. Die Verbindungen vertragen sehr gut höhere Temperaturen; sie besitzen keine Schmelzpunkte. Gegen verdünntes Alkali sind sie in der Kälte beständig; beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein. Mineralsäuren bewirken sofortige Zerstörung der Substanzen. Die Säureempfindlichkeit ist allen neu dargestellten Uranylkomplexsalzen eigen, ebenfalls eine gewisse Alkalistabilität. Diese Eigenschaften sind aber charakteristisch für die bisher bekannten Metallkomplexsalze der tricyclischen Reihe, denen sich also die neuen Verbindungen ohne weiteres anreihen. Molekulargewichtsbestimmungen, welche in Acridin als Lösungsmittel durchgeführt wurden, ergaben einwandfrei den Beweis für die monomolekulare Formel.

Ausgehend von diesen beiden Grundtypen wurde die Reihe der Uranylkomplexsalze weitgehend ausgebaut. Dabei wurde sowohl die Aldehydkomponente als auch die Diaminkomponente variiert. Neben Salicylaldehyd gelangten noch Resorcylaldehyd, 2-Oxy-1-naphthaldehyd, o-Oxyacetophenon und Resacetophenon zur Anwendung. Die Diamine der aliphatischen Reihe waren: Äthylendiamin, Propylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Penta-methylendiamin, Diphenyläthylendiamin, cis-bis-aminomethyl-Camphocean und cis-1,2,2-Trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan; von aromatischen Aminen kamen die folgenden zur Anwendung: o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfosaures-Natrium und Benzidin. Die Kondensation dieser Diamine mit den oben angeführten o-Oxyaldehyden und o-Oxyketonen führte zu neuen Schiff'schen Basen; sie sind gelb gefärbt und zeichnen sich durchweg durch gutes Kristallisationsvermögen aus. In Wasser sind sie alle unlöslich;

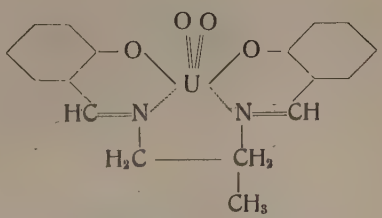
eine Ausnahme bildet das salicylaldehyd-4,4'-diaminostilbendisulfosaure-Natrium, welches in kaltem Wasser unzersetzt löslich ist, während beim Erwärmen der wäßrigen Lösung Verseifung auftritt. Auch in Bezug auf die Farbe nimmt diese Verbindung eine Ausnahmestellung ein; sie kristallisiert mit einem Mol. Alkohol in orangegelben Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum eine leuchtend rote Farbe annehmen.

Eine nähere Betrachtung der verschiedenen Schiff'schen Basen würde hier zu weit führen. Es sei auf die Angaben im experimentellen Teil dieser Arbeit verwiesen.

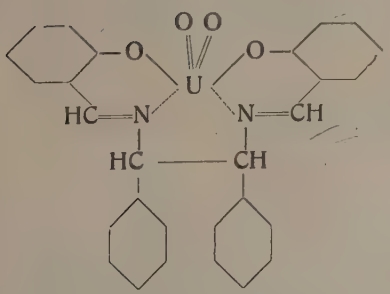
Im Verlaufe der Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß sich vorzugsweise Nebenvalenzfünferringe II. Art bilden. In der Salicylaldehydreihe konnten folgende Komplexsalze dieser Art neu dargestellt werden:



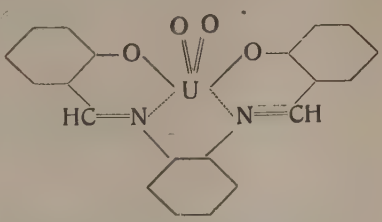
orangerote Nadeln



leuchtend rote Prismen



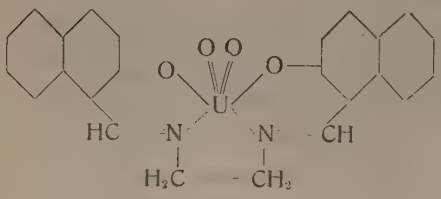
orangerote Nadeln



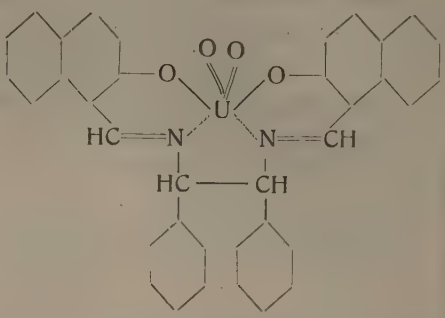
leuchtend rote Blättchen

Diese Verbindungen sind alle orangerot bis rot gefärbt, während die zugehörigen Schiff'schen Basen eine gelbe Farbe besitzen. Die Farbvertiefung muß ausschließlich durch den Einbau des Uranylradikals hervorgerufen werden, zumal der Ersatz eines oder zweier Wasserstoffatome des Äthylendiamins durch Methyl- bezw. Phenylgruppen auf die Farbe fast ohne Einfluß ist.

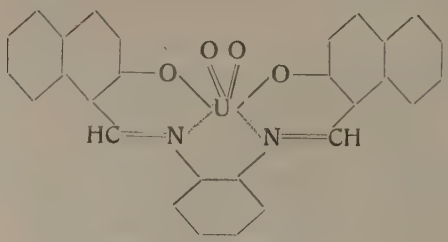
Beim Übergang von Salicylaldehyd zu 2-Oxy-1-naphthaldehyd wird die Farbe der Uranylkomplexsalze wenig nach rotbraun verschoben:



leuchtend rotbraune Nadeln



orangerote Blättchen

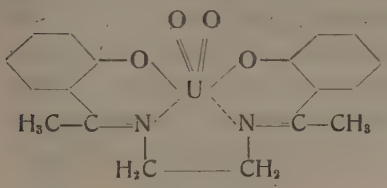


rotbraune Nädelchen

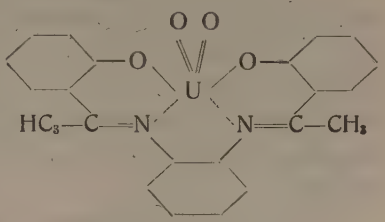
In Bezug auf die Alkalistabilität sind diese Verbindungen auf eine Stufe mit den Komplexsalzen der Salicylaldehydreihe zu stellen. Sie sind in kalten verdünnten Alkalien unverändert haltbar, werden aber beim längeren Erwärmen mit Alkali zerstört. Interessant

ist die zunehmende Löslichkeit in Benzol und Toluol mit steigender Anzahl der Benzolringe im Molekül.

Sehr labil gegen Alkali sind die Uranylkomplexsalze mit o-Oxyacetophenon. In dieser Reihe konnten nur die beiden folgenden Verbindungen dargestellt werden:



orange Nadeln

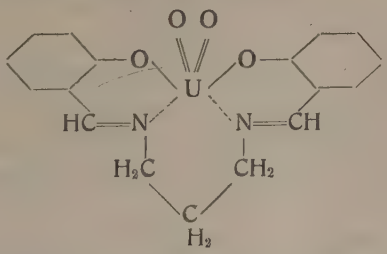


gelborange Kristalle

In der Hoffnung, die Alkalistabilität der Uranylkomplexsalze weitgehend steigern zu können, wurde versucht statt Salicylaldehyd Resorcylaldehyd in den Komplex einzubauen; es wären dann zwei freie Hydroxylgruppen im Molekül vorhanden gewesen, die vielleicht stabilisierend hätten wirken können. [1])

Leider konnten Uranylkomplexsalze dieser Art überhaupt nicht dargestellt werden.

Die Tendenz zur Bildung von Nebenvalenzsechserringen II. Art ist beim Uran wesentlich geringer als die zur Bildung von Nebenvalenzfünferringen II. Art. Nur in einem einzigen Fall gelang es, ein solches Komplexsalz zu erhalten:



[1]) A. 503, 117 (1933).

Salicylaldehyd-trimethylendiimin-uranyl kristallisiert in schönen, roten Täfelchen. Die Verbindung ist nur in der Kälte gegen verdünntes Alkali stabil. Die übrigen Eigenschaften sind die gleichen wie die bei den Uranylkomplexsalzen mit Nebenvalenzfünferringen.

Es wurde vergeblich versucht, ein Uranylkomplexsalz von Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan zu isolieren. Das entsprechende Vanadinkomplexsalz konnte dagegen leicht dargestellt werden, wie später noch gezeigt wird. Ebenfalls gelang es nicht, ein Uranylkomplexsalz aus Salicylaldehyd-m-phenylendiimin zu erhalten, was beim Kupfer ohne weiteres möglich ist. [1])

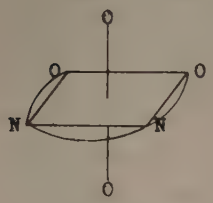
Der Nebenvalenzsechserring scheint beim Uran die Grenze des experimentell Erreichbaren zu sein, denn die Versuche zur Darstellung von Uranylkomplexsalzen mit höhergliedrigen Nebenvalenzringen schlugen sämtlich fehl. So wurden z. B. folgende Diamine angewandt: Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin Benzidin, 4,4'-Diaminostilben und 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfosaures—Natrium. In allen diesen Fällen wurden keine einheitlichen Produkte erhalten.

---

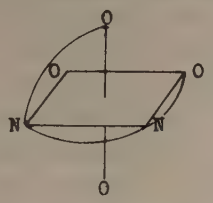
[1]) P. Pfeiffer u. Breith, A. 503, 114 (1933).

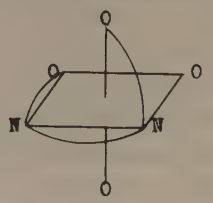
Stereochemische Betrachtungen.

In unseren Uranylkomplexsalzen ist das Uran mit sechs Atomen verbunden; von diesen gehören zwei Sauerstoffatome und zwei Stickstoffatome dem Atomverbande eines vierzähligen Liganden an, während die beiden übrigen Sauerstoffatome einzeln für sich an das Uran gebunden sind. Es erhebt sich nun die Frage nach dem Bau dieser Komplexsalze. Für das koordinativ sechswertige Chrom hat P. Pfeiffer[1]) die oktaedrische Lagerung der Liganden um das Zentralatom bewiesen. Da Chrom und Uran Glieder einer und derselben Elementenfamilie sind, so liegt es nahe, auch auf unsere Uranylverbindungen das Oktaederschema anzuwenden. Es ergeben sich dabei zwei Möglichkeiten:



trans-Form





nicht deckbare cis-Formen

In der trans-Form wäre das Uransalz optisch inaktiv, während es in der cis-Form als d- und l-Verbindung auftreten müßte, bezw. als spaltbares Racemat.

Bei den Kupfer- und Nickelkomplexsalzen der tricyclischen Reihe ist zur Konfigurationsbestimmung mit Erfolg die Erscheinung des Cottoneffekts benutzt worden.[2]) Die Methodik ist kurz folgende: Man synthetisiert ein farbiges Komplexsalz der Reihe unter Verwendung eines optisch aktiven Amins und stellt fest, ob die Rotationsdispersion im sichtbaren Teil des Spektrums

---

[1]) Werner Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie. 5. Aufl. (1923).

[2]) H. Pfitzner, Diss. Bonn 1935.

normal verläuft oder Cottonschleifen zeigt. Cottonschleifen treten im allgemeinen nur dann auf, wenn das Metallatom durch die Einführung eines asymmetrischen C-Atoms selbst aktiv geworden ist. Eine solche Aktivität setzt aber räumlichen, asymmetrischen Bau um das Metallatom voraus. [1]) Es wurden nun in unserem Fall die Uranylkomplexsalze von Salicylaldehyd-d(—) propylendiimin und von Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin dargestellt und ihre Drehkurven aufgenommen. Beim Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-uranyl gelang es nicht, reproduzierbare Drehwerte zu erhalten. Dagegen konnte die Drehkurve von Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-uranyl eindeutig festgelegt werden, obwohl die spez. Drehungen nur gering sind. [2]) Die Verbindung zeigt im meßbaren Bereich des Spektrums keinen Cottoneffekt. Wenn aber der Cottoneffekt bei einem solchen Komplexsalz, dessen Zentralatom der einzige Chromophor im Molekül ist, ausbleibt, so ist das ein Beweis dafür, daß die Gruppierung um das zentrale Metallatom eine symmetrische ist. Wir kommen so zu der Auffassung, daß die Uranylkomplexsalze zur trans-Reihe gehören. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß auch das bicyclische Uranylkomplexsalz des Oxymethylen-camphers keinen Cottoneffekt zeigt. [3])

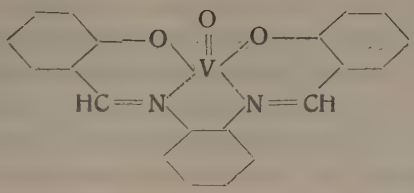
---

[1]) J. Lifschitz, Z. phys. Ch. 105, 27 (1923).
[2]) Kurve siehe im experimentellen Teil.
[3]) J. Lifschitz, Z. phys. Ch. 105, 37 (1923).

C. Vanadinkomplexsalze.

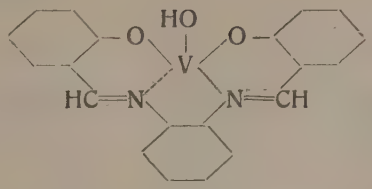
Läßt man auf Schiff'sche Basen vom Typ des Salicylaldehyd-äthylendiimins in alkoholischer oder Pyridinlösung Vanadylacetat einwirken, so erhält man schön kristallisierte, grüne Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften als typische Komplexsalze erweisen. Bevor wir zur eingehenden Besprechung dieser von uns dargestellten Verbindungen übergehen, seien zuvor einige Ausführungen grundsätzlicher Art gemacht. Die Wertigkeit des Vanadins in diesen Verbindungen steht nicht ohne weiteres fest; auch muß die Frage nach der näheren Konstitution der Vanadinkomplexsalze noch diskutiert werden.

Die Analysen der Komplexverbindung aus Salicylaldehyd, o-Phenylendiamin und Vanadylacetat, die hier als Beispiel genannt sei, stimmen sehr gut auf die Formel:



I.

nach der Vanadin 4-wertig auftritt; sie würden aber ebenso gut mit der Formulierung:



II.

die 3-wertiges Vanadin enthält, in Einklang stehen, da ein Mehrgehalt von einem H-Atom bei dem relativ großen Molekulargewicht der Verbindung analytisch nicht einwandfrei festzustellen ist.

Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln I und II ließ sich durch die Analyse der Einwirkungsprodukte von Säuren auf das Komplexsalz erbringen. Nach Formel I hätte den Salzen die Zusammensetzung:

$$(C_{20}H_{14}O_2N_2V)X_2,$$

nach Formel II die Zusammensetzung:

$$(C_{20}H_{14}O_2N_2V)X$$

zukommen müssen. Mit Essigsäureanhydrid wurde nun ein Diacetat der Formel:

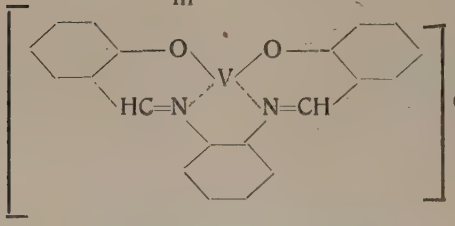
$$(C_{20}H_{14}O_2N_2V)(OCOCH_3)_2$$

mit Salzsäure ein Chlorid der Formel:

$$(C_{20}H_{14}O_2N_2V)Cl_2$$

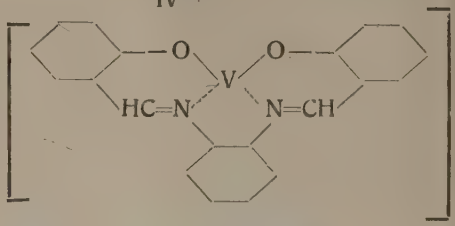
erhalten. Damit ist bewiesen, daß in unseren komplexen Vanadinsalzen 4-wertiges Vanadin enthalten ist und die Formel I zutrifft. Dies ist allerdings nach einer Richtung hin zu modifizieren. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Dichlorid durchaus Salzcharakter besitzt, indem mit konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort Chlorwasserstoff entwickelt wird. Danach liegt in der obigen Komplexverbindung das Oxyd eines vanadinhaltigen Komplexes von der Formel III

III

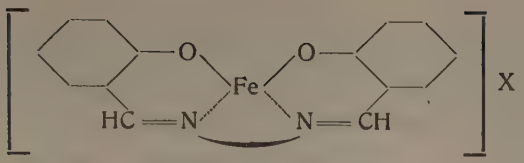


O

IV



vor, und die Salze sind nach Schema IV zu formulieren. Es kommen so die Vanadinkomplexsalze in Parallele zu den Komplexsalzen des dreiwertigen Eisens, denen die Formel:



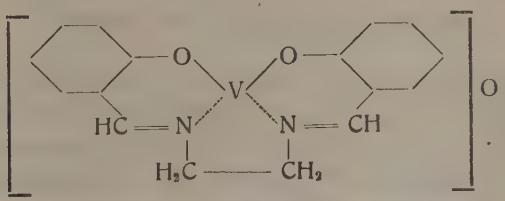
zuzuschreiben ist.

Durch diese Versuche ist gleichzeitig auch die Frage nach der Koordinationszahl des Vanadins in den vorliegenden Komplexsalzen geklärt. Genau wie bei den entsprechenden Kupfer-, Nickel-, und Eisensalzen hat Vanadin stets die normale Koordinationszahl 4.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Wertigkeit des Vanadins in tricyclischen Komplexsalzen ist es von Interesse, daß A. Treibs in den von ihm aus bitumenösen Gesteinen isolierten natürlichen Vanadinkomplexsalzen der Porphyrine und in den von ihm synthetisierten Vanadinkomplexsalzen der Reihe sowohl 4-wertiges als 5-wertiges Vanadin annimmt. [1])

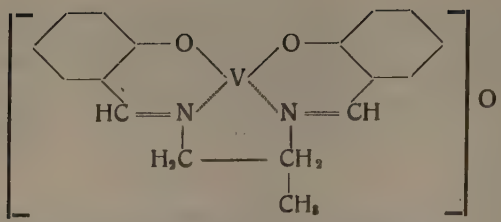
Wie schon erwähnt, wurden sämtliche Vanadinkomplexsalze durch Einwirkung von Vanadylacetat auf Schiff'sche Basen erhalten. Dabei kamen mit wenigen Ausnahmen die gleichen Ausgangsprodukte zur Anwendung wie bei der Darstellung der Uranylkomplexsalze. Auch hier zeigte es sich wieder, daß sich besonders leicht Komplexsalze mit Nebenvalenzfünferringen II. Art bilden.

In der Salicylaldehydreihe konnten folgende Vanadinkomplexsalze dargestellt werden:

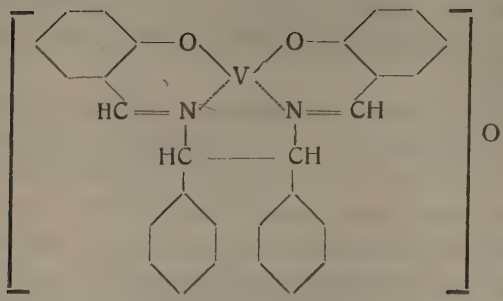


schwarzblaue Nadeln aus Methanol

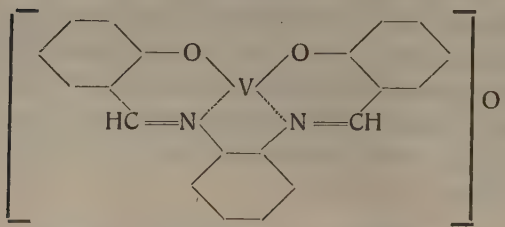
[1]) A. 517, 172—196 (1935).



derbe tiefgrüne Kristalle aus Methanol



sattgrüne Nadeln aus Pyridin



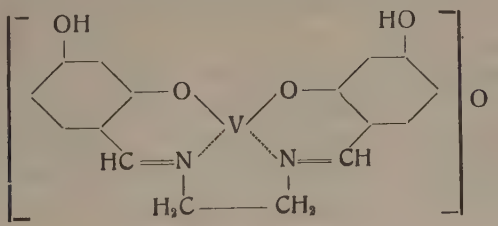
hellgrüne flache Nadeln aus Methanol

Diese Verbindungen lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, vor allem in Pyridin und Chloroform, was für ihre Komplexsalznatur im Sinne der tricyclischen Formulierung spricht. [1] Die neuen Komplexsalze besitzen die Eigenschaft, ein Mol. Lösungsmittel z. B. Pyridin, Methanol, Chloroform und Eisessig

[1] A. 503, 84 (1933).

zu addieren. Sie sind auch im Bereich höherer Temperaturen stabil und besitzen keine Schmelzpunkte. Als Komplexsalze der tricyclischen Reihe sind sie gegen verdünnte Alkalien sehr beständig. Die hervorragendste Eigenschaft der neuen Verbindungen ist eine unerwartet große Säurestabilität. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer bis blauvioletter Farbe unter langsamer Zersetzung. Beim Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd ist die Säurestabilität derart gesteigert, daß man diese Verbindung aus ihrer konz. schwefelsauren Lösung mit Eiswasser quantitativ wieder ausfällen kann. Die Säurestabilität kann auf eine Salzbildung zurückgeführt werden, entsprechend der Existenz der beiden Komplexsalze: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-dichlorid und Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-diacetat. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß auch die Vanadinkomplexsalze der Porphyrine in gleicher Weise gegen konz. Schwefelsäure stabil sind. [1])

Während es bei den Uranylverbindungen nicht gelang, Komplexsalze der Resorcylaldehydreihe darzustellen, konnte in der Vanadinreihe wenigstens ein Vertreter der Reihe isoliert werden. Es handelt sich um Resorcylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd:



das aus Pyridin in olivgrünen Nadeln kristallisiert.

Wie erwartet, löst sich das Komplexsalz leicht in verdünnten Alkalien. Leider tritt hierbei Zersetzung ein, so daß es nicht möglich war, die beiden freien Hydroxylgruppen zu benzoylieren.

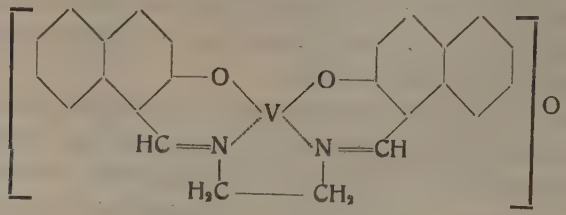
---

[1]) A. Treibs, A. 517, 179 (1935).

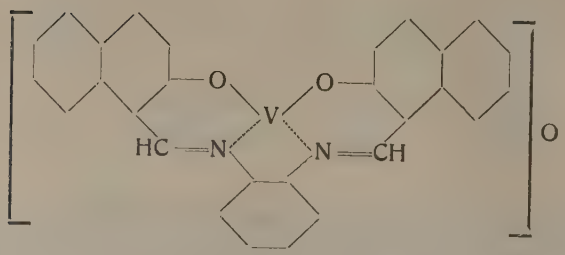
Es gelang auch nicht in Pyridin oder Aceton ein benzoyliertes Produkt zu erhalten.

Dagegen konnte das entsprechende Acetylderivat leicht durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellt werden. Das Acetyl-resorcylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd kristallisiert in kleinen, grünen Nadeln und ist unlöslich in verdünntem Alkali.

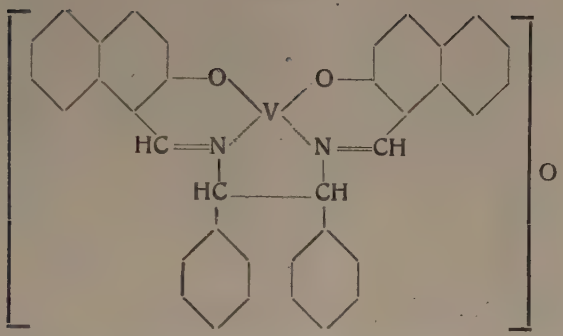
Die Eigenschaften der Vanadinkomplexsalze ändern sich nicht wesentlich, wenn man von der Salicylaldehydreihe zum 2-Oxy-1-naphthaldehyd übergeht. Es konnten folgende Komplexsalze der „Naphthalinreihe" dargestellt werden:



prachtvoll grüne Nadeln



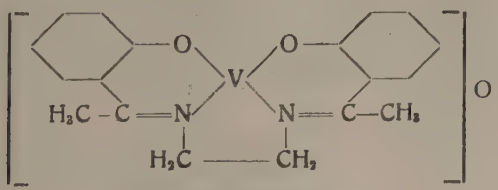
bronzeglänzende grüne Blättchen



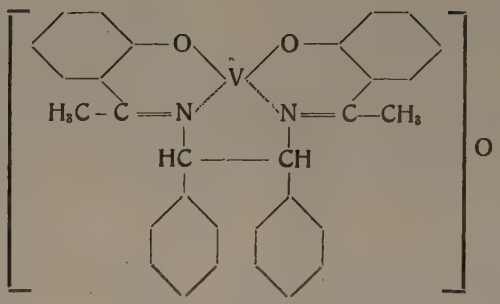
olivgrüne Nädelchen aus Toluol

Beim Vergleich dieser Verbindungen mit den entsprechenden Komplexsalzen der Salicylaldehydreihe zeigt sich eine leichte Steigerung der Säurestabilität. Dabei ist auch hier wieder, wie in der Salicylaldehydreihe, das Komplexsalz mit o-Phenylendiamin durch eine ganz besondere Säurestabilität ausgezeichnet. In Bezug auf die Alkalistabilität der Verbindungen ist kein merklicher Unterschied gegenüber der Salicylaldehydreihe vorhanden. Wie bei den entsprechenden Uranylkomplexsalzen nimmt auch hier die Löslichkeit in Benzol und Toluol mit steigender Anzahl der Benzolringe im Molekül zu, womit wohl zusammenhängt, daß beim Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd Addition von einem Molekül Toluol stattfindet.

Einen Gegensatz zu den säurestabilen Komplexsalzen der Salicylaldehyd- und 2-Oxy-1-naphthaldehydreihe bilden die beiden Verbindungen der o-Oxyacetophenonreihe:



blaugrüne Blättchen

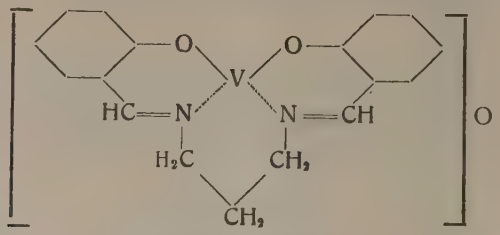


blaugrüne Nadeln

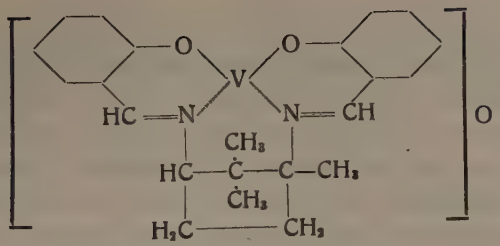
Sie werden durch konz. Schwefelsäure sofort zerstört. Auch die Alkalistabilität ist wesentlich geringer als bei den bisher besprochenen Komplexsalzen. Die Neigung Lösungsmittel zu addieren, ist bei ihnen sehr wenig ausgeprägt.

Trotz mehrfacher Versuche ist es nicht gelungen, ein Vanadinkomplexsalz der Schiff'schen Base o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin darzustellen, obgleich die entsprechende Uranylverbindung leicht zu erhalten ist.

Wie wir bei den Uranylkomplexsalzen gesehen haben, ist die Tendenz des Urans zur Bildung von Nebenvalenzsechserringen II. Art wesentlich geringer als bei den übrigen komplexbildenden Metallen. Auch das Vanadin zeigt nur geringe Neigung zur Bildung von Nebenvalenzsechserringen. Folgende Komplexsalze der Reihe konnten dargestellt werden:



goldgelbe Nadeln



grüne Drusen aus Methanol

Sie sind viel weniger säurestabil als die entsprechenden Salze mit Nebenvalenzfünferringen II. Art. Gegen verdünnte Alkalien sind sie beständig. Das Salicylaldehyd-trimethylendiimin-vanadinoxyd fällt mit seiner goldgelben Farbe vollkommen aus der Reihe der übrigen Vanadinkomplexsalze, welche alle grün bis blaugrün gefärbt sind, heraus. Auf die optischen Eigenschaften des Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vanadinoxyds wird später noch näher eingegangen.

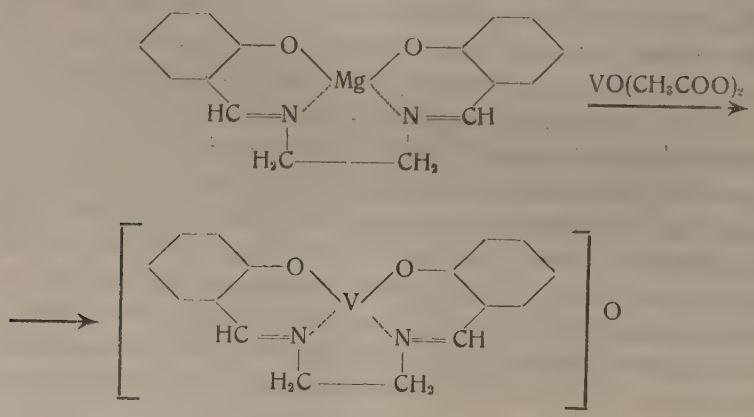
Alle Versuche zur Darstellung von Vanadinkomplexsalzen mit höhergliedrigen Nebenvalenzringen II. Art schlugen fehl. So ließen sich hier keine Komplexsalze mit Putrescin und Cadaverin erhalten, während die Darstellung der entsprechenden Verbindungen in der Kupferreihe keine Schwierigkeiten bietet.

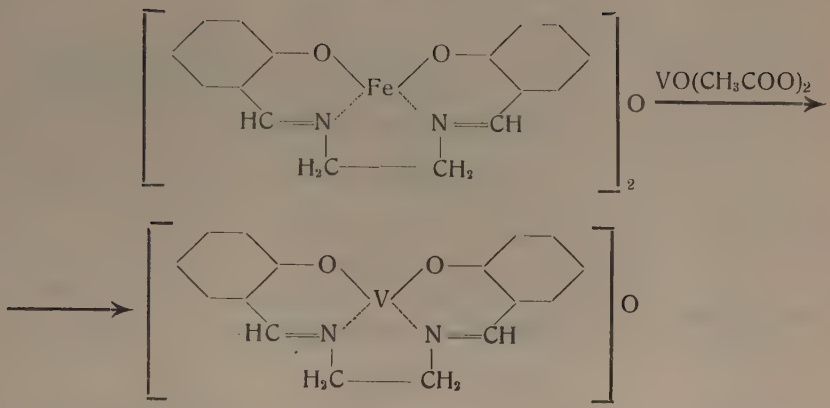
Wie schon erwähnt wurde, konnte A. Treibs[1]) in zahlreichen Ölschiefern und Erdölen Vanadinkomplexsalze von Porphyrinen nachweisen und zum Teil auch in reiner Form isolieren. Es ist von besonderem Interesse, daß hier gerade Vanadin als komplexbildendes Metall auftritt. In der Natur sind die Porphyrine fast ausnamslos an Eisen oder Magnesium, gelegentlich auch Kupfer gebunden. Ein primäres Vorhandensein von komplexen Vanadinsalzen konnte bisher nur im Blut von niederen Meerestieren, den Tunicaten festgestellt werden.[2]) Dieses geringe Vor-

[1]) A. 517, 187 (1935). Z. ang. Ch. 1936, 682.
[2]) Hentze, H. 213, 125 (1933)

kommen spielt aber keine Rolle bei der Betrachtung der relativ großen Mengen von Vanadinkomplexsalzen in den Erdölen, Kohlen und Ölschiefern. A. Treibs hält diese natürlichen Vanadinkomplexsalze der Porphyrine für secundär entstandene Verbindungen, indem er dem Vanadin die Fähigkeit zuspricht, weniger festgebundene Metalle wie Eisen und Magnesium aus ihren Komplexsalzen zu verdrängen. Es ist bisher jedoch noch nicht gelungen, diese Verdrängungsreaktion in vitro durchzuführen.

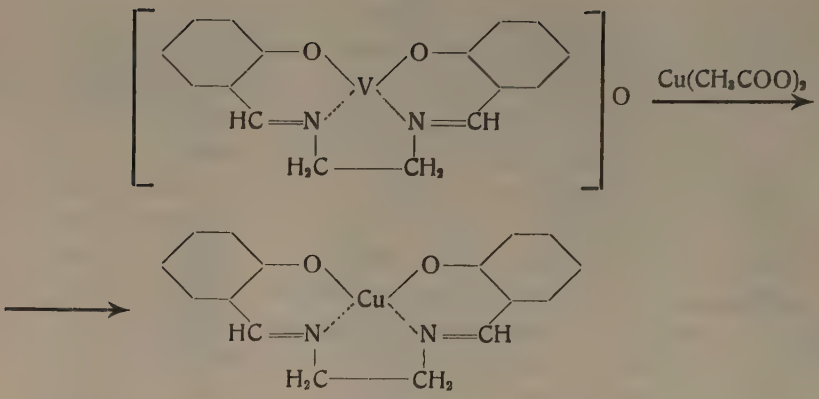
Um so wichtiger ist die Tatsache, daß es überraschend leicht gelingt, Eisen und Magnesium aus ihren tricyclischen Komplexsalzen der Aldiminreihe durch Vanadin zu verdrängen. Es sind dabei keine verschärften Bedingungen notwendig; längeres Kochen der betreffenden Eisen- und Magnesiumkomplexsalze mit Vanadylacetat in Pyridin führt zum quantitativen Umsatz. Diese Austauschreaktionen wurden mit den beiden Verbindungen: Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium und Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd durchgeführt. Das Reaktionsschema ist kurz folgendes:





Es konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß das Endprodukt in beiden Fällen wirklich das Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd ist. Damit ist am Modellversuch der Beweis erbracht, daß das Vanadin sehr wohl die Fähigkeit besitzt, Eisen und Magnesium aus an sich stabilen Komplexsalzen zu verdrängen. Was hier im Laboratorium mit relativ geringen Mitteln bei Komplexsalzen der tricyclischen Reihe ohne Schwierigkeiten gelingt, sollte auch in der Natur, mit ihren gewaltigen Mitteln an Druck, Temperatur und Zeit, bei den natürlichen tetracyclischen Komplexsalzen der Porphyrine ohne weiteres möglich sein.

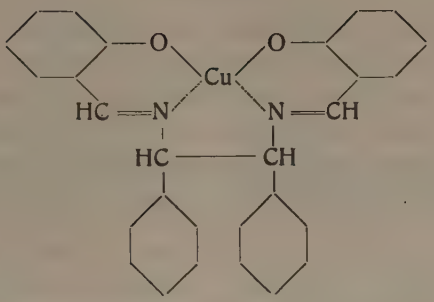
Dem Verdrängungsvermögen des Vanadins ist in den entsprechenden K u p f e r komplexsalzen der tricyclischen Reihe eine Grenze gesetzt. So gelang es nicht, das Kupfer im Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer durch Vanadin zu ersetzen. Wie erst gegen Ende der Arbeit festgesellt wurde, liegt der Grund darin, daß hier ein Spiel mit vertauschten Rollen stattfindet: Das Kupfer besitzt die Fähigkeit, das Vanadin aus dem Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd zu verdrängen.



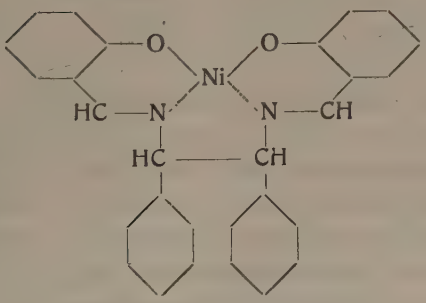
Schon zweistündiges Kochen des Vanadinkomplexsalzes mit Kupferacetat in Pyridin bewirkt einen quantitativen Umsatz zu Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer.

Bevor wir zur Stereochemie der Vanadinkomplexsalze übergehen, sei hier noch kurz über die Resultate verschiedener Einzelversuche berichtet.

Wie schon erwähnt wurde, konnten wir Uranyl- und Vanadinkomplexsalze mit Salicylaldehyd-rac-diphenyläthylendiimin darstellen. Andere Metallsalze dieser Schiff'schen Base waren bisher noch nicht bekannt, was seine Ursache in der Schwierigkeit der Darstellung von Diphenyläthylendiamin hatte. Diese Lücke konnte nun durch die Isolierung von Salicylaldehyd-diphenyläthylendiiminkupfer und Salicylaldehyd-diphenyläthylendiiminnickel ausgefüllt werden:



violettgraue Nadeln aus Chloroform



tiefrote Würfel aus Chloroform

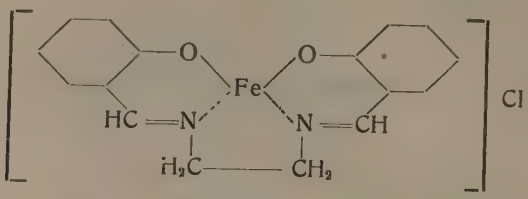
Die Verbindungen reihen sich in ihren Eigenschaften gut in die Zahl der übrigen Kupfer- und Nickelkomplexsalze der tricyclischen Reihe ein. Sie sind alkalistabil; auch werden sie durch 2-n Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert. Sie lösen sich nicht auf, auch bleibt ihre Kristallgestalt erhalten. Sie addieren beide ein Mol. Chloroform.

Durch Arbeiten von K. Gleu [1]) ist bekannt geworden, daß 3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol) in wäßriger Sodalösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator eine wundervolle, intensiv blaue, anhaltende Chemilumineszenz gibt.

---

[1]) Journ. pr. Ch. 146, 137 (1936).

Das Auftreten des Leuchteffekts gilt als durchaus spezifisch für das Vorhandensein von Blutfarbstoff, so daß in letzter Zeit darauf ein gerichtschemischer Nachweis von Blutspuren begründet wurde. Um so überraschender ist die Tatsache, daß ein wesentlich einfacher gebautes Eisenkomplexsalz der tricyclischen Reihe, das Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid [1])



diesen Leuchtvorgang in ähnlicher Weise wie Hämin auslösen und katalysieren kann. Bei gleichen Versuchsbedingungen bewirkt Hämin eine etwas größere Lichtausbeute als Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid. Dies geht aber auf Kosten der Dauer des Leuchtvorgangs, denn mit Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid hält das Leuchten wesentlich länger an. Mit unseren Uranyl- und Vanadinkomplexsalzen konnte kein Leuchten hervorgerufen werden. Der Leuchteffekt scheint von dem Vorhandensein des komplexgebundenen dreiwertigen Eisens abhängig zu sein. Die Untersuchungen sollen weiter fortgesetzt werden.

[1]) P. Pfeiffer, A. 503, 120 (1933).

Der sterische Bau der Vanadinkomplexsalze.

In unseren Vanadinkomplexsalzen ist das Metallatom von vier Liganden umgeben; in zweiter Sphäre befindet sich ein Sauerstoffatom. Demnach könnte für das Komplexmolekül eine plane oder räumliche Lagerung der Liganden um das Vanadin in Frage kommen. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurden Vanadinkomplexsalze mit optisch aktiven Diaminen dargestellt und ihre Drehkurven aufgenommen. Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Verbindungen in jedem Fall Cottonschleifen zeigen. [1])

Folgende Komplexsalze wurden untersucht: Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-vanadinoxyd, Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin-vanadinoxyd, Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd und Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vandinoxyd.

Gut ausgeprägte S-Schleifen finden wir bei den beiden Komplexsalzen mit d(—) und l(+) propylendiamin, wobei der Antipodencharakter der beiden Verbindungen sehr schön zum Ausdruck kommt. Die Kurven steigen stetig an, erreichen bei 616 mμ ein Maximum, fallen etwas steiler ab, um bei 551 mμ ein Minimum zu erreichen und steigen dann wieder stetig an.

Beim Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd ist der Kurvenverlauf ein ähnlicher. Im Ganzen ist das Kurvenbild aber etwas flacher. Das Maximum liegt bei 592 mμ und das Minimum bei 533 mμ.

Eine wesentlich andere Form zeigt die Drehkurve von Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vanadinoxyd.

---

[1]) Kurven siehe im experimentellen Teil.

Sie besitzt in dem untersuchten Teil des Spektrums nur ein Minimum bei 545 mμ.

Der hier aufgefundene Cottoneffekt beweist, daß in den untersuchten Verbindungen die chromophore Gruppe des Moleküls asymmetrisch gebaut ist, daß also die Lagerung der 4 Liganden um das zentrale Vanadinatom keine plane, sondern eine mehr oder weniger ausgeprägte tetraedrische sein muß. Diese Schlußfolgerung gilt aber nur für den Fall, daß im Molekül ein asymmetrisches C-Atom vorhanden ist. Aus anderweitigen Untersuchungen im Bonner Institut geht hervor, daß in den inaktiven Komplexsalzen der Aldiminreihe mit koordinativ 4-wertigen Zentralatomen wahrscheinlich plane Lagerung herrscht (die aber nur eine mittlere Gleichgewichtslage darstellt) und daß erst unter dem Einfluß eines asymmetrischen C-Atoms die plane Gleichgewichtslage in eine räumliche übergeht.

Experimenteller Teil.

I. Schiffsche Basen, die den Komplexsalzen zugrunde liegen.

A. Optisch inaktive Azomethine.

1. Salicylaldehyd-äthylendiimin [1]).

5 g Salicylaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 1,7 g Äthylendiamin + 1 H_2O versetzt. Man kocht eine Stunde auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in großen, gelben Blättchen ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Verbindung schmelzpunktrein. F: 126°.

2. Salicylaldehyd-propylendiimin.

1 g Propylendiamin und 2,5 g Salicylaldehyd werden in 50 ccm Alkohol zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv gelb, was auf die Bildung der Schiffschen Base schließen läßt. Leider konnte die Verbindung weder durch Eindampfen oder Fällen mit Wasser, noch mittels sonstiger Verfahren in festem Zustand erhalten werden [2])

3. Salicylaldehyd-trimethylendiimin.

Eine Lösung von 0,7 g Trimethylendiamin-dihydrochlorid, 1,2 g Salicylaldehyd und 1 g Kaliumacetat in 30 ccm Alkohol wird zwei Stunden am Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wird vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltriert und die gelbe Lö-

---

[1]) Vgl. B. 20. 271 (1887).

[2]) H. Pfitzner, Diss. Bonn 1935.

sung eingeengt. Die Schiffsche Base konnte nicht in fester Form isoliert werden. Zur Befreiung von anorganischen Beimengungen wurde die gelbe Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei sich die gesuchte Verbindung als gelbes Öl abschied. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal ausgeäthert und die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum war die Verbindung zur Weiterverarbeitung genügend rein.

4. Salicylaldehyd-tetramethylendiimin.

Zu einer Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 50 ccm Alkohol gibt man 2 g Kaliumacetat und 1 g Tetramethylendiamin-dihydrochlorid und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach zwei Stunden läßt man erkalten und fügt vorsichtig Wasser hinzu. Die Schiffsche Base fällt in gelbgrünen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ausbeute: 74%.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol ist die Verbindung rein. F: 91°.

Analyse:

4,724 mg Subst.: 0,392 ccm N (21°, 751 mm)

$C_{18}H_{20}O_2N_2$. Ber.: 9,45% N. Gef.: 9,52% N.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Ligroin. In allen sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie gut löslich.

5. Salicylaldehyd-pentamethylendiimin.

1,75 g Cadaverin-dihydrochlorid, 2,5 g Kaliumacetat und 2,4 g Salicylaldehyd werden zusammen in 20 ccm Methanol zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf läßt man erkalten und filtriert vom gebildeten Kaliumchlorid ab. Die gelbe Lösung wird auf 10 ccm eingeengt und der Kristallisation überlassen. Beim Stehen über Nacht kristallisiert die Schiff'sche Base in schönen, gelben Blättchen aus und ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol analysenrein.

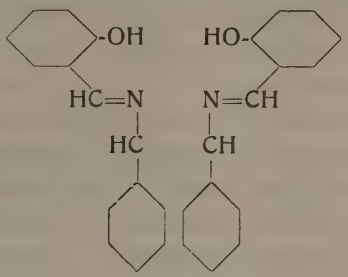
Ausbeute: 62% der Theorie. F: 64°.

Analyse:

5,342 mg Subst.: 0,416 ccm N. (21°, 763 mm)
$C_{19}H_{22}O_2N_2$. Ber.: 9,03% N. Gef.: 9,08% N.

Die Substanz ist sehr gut löslich in Methanol, Äthylalkohol Chloroform, Aceton, Dioxan und Pyridin, gut löslich in Benzol, Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser.

6. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin.



a) Darstellung von racemischen Diphenyläthylendiamin.

α-Benzildioxim. [1])

10 g Benzil [2]) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit einem kleinen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin (7 g) am Rückfluß gekocht. Nach eineinhalb Stunden beginnt die Abscheidung von α-Benzildioxim. Die Bildung erfolgt nur allmählich. Daher filtriert man jeweils nach zwei Stunden das gebildete α-Benzildioxim ab und erhitzt das Filtrat weiter unter Zugabe von etwas Hydroxylamin. Zur Reinigung wird das Rohprodukt gründlich mit Alkohol ausgekocht und aus Aceton umkristallisiert. F: 237° unter Zers.

---

[1]) Goldschmidt, B. 16, 2176 (1883).
[2]) Gattermann: Die Praxis des org. Chemikers.

Reduktion von α-Benzildioxim zu Diphenyläthylendiamin. [1])

5 g α-Benzildioxim werden in einem Literrundkolben in 200 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt, dann wird innerhalb von 5 Minuten 14 g Natrium in Scheiben eingetragen. Man läßt am Rückfluß stehen, bis alles Natrium verbraucht ist, verdünnt mit 100 ccm Eiswasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an, bis die Flüssigkeit kongosauer ist. Der Alkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, wobei sich viel Kochsalz löst, während andererseits beim Erkalten neben etwas (0,2 g) unverändertem Benzildioxim reichlich Diphenyläthylendiamin-dihydrochlorid ausfällt. Man engt auf 200 ccm ein, filtriert vom Hydrochlorid und Benzildioxim ab, engt weiter ein und filtriert nochmals. Die vereinigten Niederschläge werden in 100 ccm Wasser gelöst; vom ungelöstem Benzildioxim wird abfiltriert und das Filtrat mit 20 g festem Kali versetzt. Das Diamin fällt zunächst milchig aus, erstarrt aber in der Kälte schnell zu farblosen Kristallen. Zur Reinigung nimmt man das Rohprodukt in 100 ccm Äther auf und leitet HCl-Gas ein. Es fällt ein farbloser Niederschlag von Hydrochlorid aus, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute: 4 g.

Nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser schmilzt das Hydrochlorid bei: 250—252°. Biltz und Krebs fanden den Schmelzpunkt zu 251°. [2])

Beim Einleiten von CO_2 in die ätherische Lösung des Diamins erhält man das Carbaminat als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt: 106°.

b) Darstellung der Schiff'schen Base.

1,4 g Diphenyläthylendiamin-hydrochlorid, 1,2 g Salicylaldehyd und 1,5 g Natriumacetat werden in 20 ccm Alkohol eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man zu der gelben

[1]) Feist, B. 27, 213, abgeänderte Vorschrift.
[2]) A. 391, 208 (1912).

Lösung unter Rühren Wasser hinzu, worauf die Schiff'sche Base in gelben Kristallen ausfällt. Ausbeute: 2 g.

Aus wenig Benzol erhält man die Verbindung in regulären Säulen. F: 201°.

Die Analyse der Substanz erübrigte sich, da die Base schon von Biltz und Krebs aus Diphenyläthylendiamin-carbaminat und Salicylaldehyd in wenig Alkohol dargestellt worden war. [1])

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Benzol, Toluol, Pyridin und Essigester, gut löslich in Methanol und Äthylalkohol, wenig löslich in Chloroform, Aceton und Ligroin und unlöslich in Wasser.

7. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin.

5,5 g o-Phenylendiamin werden in 150 ccm Alkohol gelöst und zu einer siedenden Lösung von 12 g Salicylaldehyd in 50 ccm Alkohol gegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad überläßt man die Lösung der Kristallisation. Beim Erkalten fällt die Schiff'sche Base in langen, gelben Nadeln aus. Ausbeute: quantitativ. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Alkohol ist die Substanz analysenrein. F: 163°.

Analyse:

4,734 mg Subst.: 0,356 ccm N. (19°, 767 mm)

$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber.: 8,86% N. Gef.: 8,87% N.

8. Salicylaldehyd-m-phenylendiimin.

3,7 g salzsaures m-Phenylendiamin werden zusammen mit 3,5 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 5 g Salicylaldehyd und erhitzt eine Stunde zum Sieden. Beim Erkalten kristallisiert die Schiff'sche Base in gelben Blättchen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol ist die Verbindung rein. F: 109°. Ausbeute: 97% der Theorie.

---

[1]) A. 391, 209 (1912).

Analyse:

5,232 mg Subst.: 0,401 ccm N. (20°, 758 mm)
$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber.: 8,86% N. Gef.: 8,91% N.

9. Bis-salicylal-benzidin.

Zu einer Lösung von 2,5 g Salicylaldehyd in 200 ccm Xylol fügt man 2 g reines Benzidin und erhitzt drei Stunden zum Sieden. Die Lösung färbt sich intensiv gelb und beim Erkalten kristallisiert die Schiff'sche Base in glänzenden, gelben Blättchen aus. Ausbeute: quantitativ.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus viel Xylol ist die Verbindung rein. F: 256°.

Analyse:

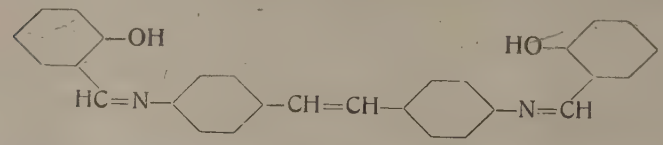
6,352 mg Subst.: 0,397 ccm N. (20°, 749 mm)
$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber.: 7,15% N. Gef.: 7,18% N.

10. Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben.

a) Darstellung von 4,4'-Diaminostilben.

4,4'-Diaminostilben [1]) wurde mit 50%iger Ausbeute aus 4,4'-Dinitrostilben durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten[2]). Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 226°.

b) Darstellung der Schiff'schen Base.



Zu einer Lösung von 2,1 g 4,4'-Diaminostilben in 100 ccm Alkohol gibt man langsam unter Rühren eine Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 10 ccm Alkohol. Es fällt ein gelber amorpher

[1]) Walden und Kernbaum, B. 23, 1959 (1890).
[2]) Elbs und Hoermann, J. pr. Ch. 39, 502 (1889).

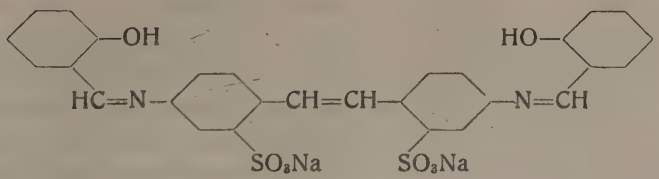
Niederschlag aus. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad und saugt die Schiff'sche Base heiß ab. Ausbeute: 98% der Theorie. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal aus viel Xylol umkristallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt: 266°.

Analyse:

7,012 mg Subst.: 0,421 ccm N. (23,5°, 765 mm)
$C_{28}H_{22}O_2N_2$. Ber.: 6,73% N. Gef.: 6,95% N.

Die Schiff'sche Base löst sich sehr gut in Pyridin, gut in Xylol und Toluol, wenig in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol und ist kaum löslich in Ligroin, Äther und Wasser.

11. Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfosaures-Natrium.



4,2 g diaminostilben-disulfosaures-Natrium werden in 50 ccm Wasser gelöst und dann zu einer Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd in 100 ccm Alkohol gegeben. Beim Erkalten kristallisieren schöne orangegelbe Nadeln aus, welche abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen werden. Die Verbindung ist nach dem Umkristallisieren aus Alkohol analysenrein; sie enthält zwei Mole Alkohol. Beim zweistündigen Trocknen bei 120° wird der Alkohol quantitativ abgegeben; die Substanz bildet dann leuchtend rote Nadeln.

a) Verlustbest.:

0,1226 g Subst.: 0,157 g Verlust.
Ber.: 12,89% für zwei Mol. Alkohol.
Gef.: 12,71% Gewichtsverminderung.

b) Analyse:

4,868 mg Subst.: 0,195 ccm N. (23°, 751 mm)
0,1056 g Subst.: 0,0246 g Na_2SO_4.
$C_{28}H_{20}O_8N_2S_2Na_2$. Ber.: 4,51% N. Gef.: 4,56% N.
7,41% Na. 7.54% Na.

Die Schiff'sche Base löst sich gut mit gelber Farbe in Äthylalkohol, Methanol und Wasser. In allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwerlöslich.

Bezeichnend ist die begierige Aufnahme von Alkohol.

12. Resorcylaldehyd-äthylendiimin.

a) Darstellung von Resorcylaldehyd.

Man gibt 135 g Formylmethylanilin [1]) zu 153 g Phosphoroxychlorid und läßt das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Darauf setzt man 55 g Resorcin zu und rührt 10 Stunden gut durch. Die Masse wird zähflüssig und färbt sich nach kurzer Zeit orangerot. Man gießt auf 300 g Eis, macht mit Natriumbikarbonat alkalisch und destilliert das Monomethylanilin mit Wasserdampf ab. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Resorcylaldehyd gründlich ausgeäthert. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Das Produkt ist nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein. F: 135°. Ausbeute: 38,5 g. (70% der Theorie).

b) Darstellung der Schiff'schen Base.

Man gibt zu einer Lösung von 5,6 g Resorcylaldehyd in 200 ccm Alkohol 1,6 g Äthylendiamin und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach einiger Zeit fällt ein orangegelbes, feinkristallines Pulver aus, welches zur Reinigung mit 200 ccm Alkohol ausgekocht wird. Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man die

[1]) Soc. 67, 830.

Verbindung analysenrein in orarangegelben Blättchen. Die Schiffsche Base hat keinen definierten Schmelzpunkt. Ausbeute: 4,8g.

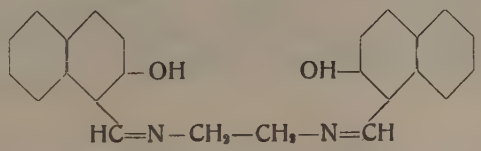
Analyse:

8,146 mg Subst.: 0,660 ccm N. (21°, 754 mm)

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber.: 9,33% N Gef.; 9,33% N.

Die Verbindung ist gut löslich in Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Ligroin und unlöslich in Äther und Wasser.

13. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin.



a) Darstellung von 2-Oxy-1-naphthaldehyd.[1])

Man erwärmt 140 g β-Naphtol mit 270 g Formamid auf etwa 95° und trägt unter gutem Rühren 133 g Aluminiumchlorid ein, wobei eine dunkelgrüne Masse entsteht. Hierauf wird noch kurze Zeit auf 130° bis 140° erhitzt und nach dem Abkühlen die fast fest gewordenn Masse mit Wasser angerührt. Die entstandene graugefärbte Verbindung, die anscheinend aus einer Komplexverbindung besteht, wird abgesaugt und dann mit Eisessig erhitzt, wobei sich der anorganische Anteil in Form von farblosen, kristallinischen Verbindungen ausscheidet, während die Aldehydverbindung mit gelber Farbe in Lösung geht. Nach einiger Zeit filtriert man die Lösung und fällt aus dem Filtrat den 2-Oxy-1-naphthaldehyd mit Wasser aus. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man den Aldehyd in schönen, farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt: 81°

[1]) D. R. P. 519806.

b) Darstellung der Schiff'schen Base.

1,8 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 0,4 g Äthylendiamin versetzt. Man kocht zwei Stunden am Rückfluß, wobei ein gelbliches, feinkristallines Produkt ausfällt, welches abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol ist die Verbindung analysenrein. F: 311°. Ausbeute: sehr gut.

Analyse:

5,42 mg Subst.: 0,360 ccm N. (21°, 756 mm)
$C_{24}H_{20}N_2O_2$. Ber.: 7,61% N. Gef.: 7,67% N.

Die Verbindung löst sich gut in Pyridin und Nitrobenzol. wenig in Alkohol, Aceton und Chloroform und ist fast unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin und Wasser.

14. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylen diimin.

Man gibt zu einer Lösung von 1,8 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd in 70 ccm Alkohol 1,5 g Kaliumacetat und 1,4 g Diphenyläthylendiamin-hydrochlorid und erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbad. Es fällt ein gelber, kristalliner Stoff aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und zur Entfernung von Kaliumchlorid mit Wasser gewaschen wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol ist die Schiff'sche Base analysenrein. F: 223°. Ausbeute: 95% der Theorie.

Analyse:

4,862 mg Subst.: 0,230 ccm N. (21°, 760 mm)
$C_{36}H_{28}O_2N_2$. Ber.: 5,38% N. Gef.: 5,49% N.

Die Verbindung löst sich sehr gut in Benzol, Toluol, Pyridin und Chloroform, gut in Methanol, Äthylalkohol und Ligroin und st unlöslich in Äther und Wasser.

15. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin.

Man löst 1,8 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd und 0,6 g o-Phenylendiamin in 100 ccm Benzol und erhitzt 2 Stunden am Rückfluß zum Sieden. Dann wird die gelbe Lösung auf 20 ccm eingeengt und der Kristallisation überlassen. Die Schiff'sche Base kristallisiert in rautenförmigen, gelben Blättchen und ist nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol rein. F: 163°.

Ausbeute: 1,9 g.

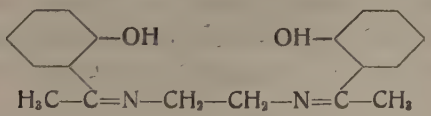
Analyse:

4,72 mg Subst.: 0,278 ccm N. (20°, 755 mm)

$C_{28}H_{20}O_2N_2$. Ber.: 6,73% N. Gef.: 6,82% N.

Die Verbindung ist gut löslich in Benzol, Toluol und Pyridin, wenig löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform und unlöslich in Wasser.

16. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin.



a) Darstellung von o-Oxyacetophenon [1]).

o-Oxyacetophenon wurde aus Phenylacetat [1]) durch Umlagerung mit Aluminiumchlorid [2]) als gelbliche, bei 213—217° siedende Flüssigkeit gewonnen.

b. Darstellung der Schiff'schen Base [3]).

Zu einer Lösung von 2,8 g o-Oxyacetophenon in 10 ccm Alkohol gibt man 1 g Äthylendiamin und erwärmt das Gemisch

---

[1]) Z. angew. Ch. 9, 224 (1896).
[2]) Fries u. Zahn, B. 49, 215 (1910).
[3]) Tsumaki, A. 503, 127 (1933).

eine Stunde auf dem Wasserbad. Die Schiff'sche Base fällt in grünstichig-gelben Nadeln aus. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung leicht rein. F: 195°. Ausbeute: 2,5 g.

17. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin.

Zu einer Lösung von 1,4 g o-Oxyacetophenon in 30 ccm Alkohol gibt man 1,5 g Diphenyläthylendiamin-carbaminat und erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbad. Das Carbaminat geht nach und nach in Lösung. Beim Stehen über Nacht scheidet sich die Schiff'sche Base in gelben Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol ist die Verbindung rein F: 221°. Ausbeute: 1,8 g.

Analyse:

7,364 mg Subst.: 0,405 ccm N. (19°, 752 mm)
$C_{30}H_{28}O_2N_2$. Ber.: 6,25% N. Gef.: 6,38% N.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Dioxan, Chloroform und Aceton, ziemlich löslich in Methanol und Äthylalkohol, wenig löslich in Ligroin und Äther und unlöslich in Wasser.

18. o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin.

1,2 g o-Phenylendiamin und 2,8 g o-Oxyacetophenon werden in 20 ccm Alkohol gelöst und zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich intensiv gelb, was auf die Bildung einer Schiff'schen Base schließen läßt. Die Verbindung konnte nicht in fester Form gefaßt werden.

19. Resacetophenon-äthylendiimin.

3 g Resacetophenon und 0,8 g Äthylendiamin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es fällt ein gelbes, amorphes Produkt aus, welches abgesaugt und

zur Reinigung zweimal mit 100 ccm Alkohol ausgekocht wird. Die Schiff'sche Base läßt sich nicht umkristallisieren und zeigt keinen Schmelzpunkt.

Analyse:

7,92 mg Subst.: 0,598 ccm N. (23°, 762 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$. Ber.: 8,54% N. Gef.: 8,73% N.

Die Verbindung löst sich in Pyridin und Anilin beim Erwärmen. In allen übrigen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich.

B. Optisch aktive Azomethine.

a. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. d(—)Propylendiamin-hydrochlorid[1]).

Zu einem Mol Propylendiamin wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von eineinhalb Molen d-Weinsäure gegeben. Das Bitrartat der d-Base fällt dann sofort in ziemlich reiner Form aus, während das neutrale Tartrat der l-Base in Lösung bleibt. Aus 60 g des so erhaltenen Bitartrates werden nach zehnmaligem Umkristallisieren aus jeweils dem gleichen Gewicht siedenden Wassers etwa 20 g reines Bitartrat der d-Base erhalten. Das reine weinsaure d(—)Propylendiamin vom Schmelzpunkt 141° wird alkalisch gemacht, die Base mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und bis zur Trockne eingedampft. Ausbeute: 7 g reines d(—)Propylendiamin-hydrochlorid.

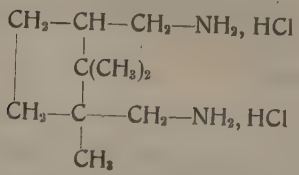
---

[1]) Reihlen, Weinbrenner, A. 494, 155 (1932).

2. l(+)Propylendiamin-hydrochlorid [1]).

Das Tartrat der l-Base, welches bei der Aufarbeitung des d(—)Propylendiamin-hydrochlorids als unkristallisierbarer Syrup hinterbleibt, wird durch Hinzufügen einer Lösung von Kaliumchlorid zum Syrup von Weinsäure befreit. Vom ausgeschiedenen Weinstein wird abfiltriert, das Filtrat stark eingeengt und die Base durch Kali in Freiheit gesetzt. Nun wird die mit Ätzkali, Bariumoxyd und Natrium nacheinander getrocknete Rohbase (1 Mol) mit l-Weinsäure (2 Mole) versetzt, das erhaltene Bitartrat fünfmal aus heißem Wasser umkristallisiert und das salzsaure Salz der Base auf die oben angegebene Weise isoliert. Ausbeute: 2 g Rohbase ergaben 1,4 g reines l(+)Propylendiamin-hydrochlorid.

3. cis-bis-aminomethyl-Camphocean-hydrochlorid.



a) Camphersäuredichlorid [2]).

100 g d-Camphersäure und 210 g Phosphorpentachlorid werden gut durcheinander gemischt und 10 Stunden lang unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 100° erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich beim Erkalten keine Kristalle von Camphersäure mehr abscheiden. Dies ließ sich jedoch nach unseren Beobachtungen niemals völlig erreichen. Vor allem ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 100° steigt, da sonst eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeute an Camphorylchlorid infolge Bildung von Chlorcamphersäurechlorid eintritt. Man de-

---

[1]) Tschugaeff, Sokoloff, B. 42, 56 (1909).
[2]) A. 120, 252 (1861).

stilliert im Vakuum zuerst das Phosphoroxychlorid ab und dann bei 140° und 10 mm Druck das Camphersäuredichlorid. Dieses geht als gelbes Öl von penetrantem Geruch über.

b) Campher-nitrilsäure [1]).

Man läßt 100 g Camphersäuredichlorid langsam in 330 ccm bei 0° gesättigter wäßriger Ammoniaklösung unter Rühren und und Eiskühlung eintropfen. Das überschüssige Ammoniak wird in der Kälte im Vakuum entfernt. Dabei scheidet sich wenig cis-trans-Diamid in glänzenden Kristallen ab, welche abfiltriert werden. Um die daneben gebildete Nitrilsäure zu erhalten, wird dem Filtrat unter Rühren und Eiskühlung solange tropfenweise verdünnte Salzsäure zugeführt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die Nitrilsäure wird dreimal ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit Sodalösung digeriert und der geringe ungelöst bleibende Anteil abfiltriert. Die reine Nitrilsäure wird dann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. F: 152°.

c) Campher nitrilsäureamid [2]).

Auf 10 g Camphernitrilsäure läßt man in 50 ccm hochsiedendem Ligroin 11,4 g Phosphorpentachlorid einwirken. Schon nach einigen Sekunden tritt lebhafte Reaktion ein, die nach 5 Stunden beendigt ist. Das Ligroin wird bei gewöhnlichem Druck, darauf das Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus Camphernitrilsäurechlorid besteht. Dieses wird in 50 ccm Ligroin gelöst und langsam unter stetem Rühren in 100 ccm bei 0° gesättigtes wäßriges Ammoniak eingetropft. Es fällt ein kristalliner Niederschlag aus, der nach dreistündigem Stehen abgesaugt wird. Die Verbindung läßt sich sehr gut aus Wasser umkristallisieren und bildet lange Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Ausbeute: 7,5 g.

[1]) u. [2]) J. Bredt, B. 45, I 1428 (1912).

d) Camphodinitril [1]),

Zu 6 g Nitrilsäureamid fügt man in der Kälte 7 g Phosphorpentachlorid. Nach einigen Minuten tritt Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wird. Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril kristallin abscheidet. Dieses wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 160°. Ausbeute: 5,2 g.

e) Reduktion des cis-Camphersäuredinitrils zum cis-bis-aminomethyl-campholocean [2]).

In eine heiße Lösung von 10 g cis-Camphersäuredinitril in 800 ccm absolutem Alkohol wird ziemlich schnell 80 g metallisches Natrium eingetragen. Sobald die Reaktion träge wird, erwärmt man auf dem Wasserbade. Den erhaltenen Brei zersetzt man vorsichtig mit so viel Eisstücken, daß alles in Lösung geht. Dann wird die Flüssigkeit in einen großen Destillierkolben gegossen und so lange unter vermindertem Druck eingedampft, bis der Alkohol entfernt ist und sich das in der konzentrierten Natronlauge unlösliche Diamin auf der Oberfläche ölförmig abscheidet. Das Diamin ist mit Alkohol- bzw. Wasserdämpfen schwer flüchtig; kleine Mengen, welche mit übergehen, lassen sich in vorgelegter Salzsäure auffangen und nach dem Eindampfen als salzsaures Salz gewinnen. Die Hauptmenge des Diamins bleibt im Destillierkolben als Ölschicht zurück. Man nimmt in Äther auf, trocknet die etwas gelb gefärbte Lösung mit festem Ätzkali, entfernt den Äther auf dem Wasserbade und unterwirft den Rückstand einer Vakuumdestillation über festem Ätzkali.

Sdp.: 135—136°. Ausbeute: 8 g (75% d. Th.). Das Produkt bildet eine wasserhelle, glycerinartige Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst

[1]) J. Bredt, B. 45, I 1428 (1912).
[2]) J. Bredt u. M. de Souza, J. pr. Ch. (2) 133, 85 (1932).

man das Diamin in absolutem Äther und leitet unter Eiskühlung einen Strom von trockenem HCl-Gas hindurch. Nach einiger Zeit fällt das Salz kristallinisch aus. Es wird abgenutsch und bei 100° getrocknet.

4. (—)Diphenyäthylendiamin [1]).

Man löst 10 g d-Weinsäure in 110 ccm Wasser und trägt in die 40° warme Lösung 10 g rac. Diphenyläthylendiamin-carbinat ein. Dieses geht nach einer Zeit unter Kohlendioxydentwicklung in Lösung, wobei eine syrupartige Flüssigkeit entsteht. Durch Kratzen mit einem Glasstab bringt man das Bitartrat des Diphenyläthylendiamins zur Abscheidung. Die Trennung beruht darauf, daß das d-Bitartrat der (—)Base in wenig Wasser schwerer löslich ist als das d-Bitartrat der (+)Base. Nach elfmaligem Umkristallisieren aus 40° warmem Wasser erhält man 2,4 g reines weinsaures (—)Diphenyläthylendiamin. F: 165°.

Der Reinheitsgrad des Präparates wurde polarimetrisch ermittelt. Dabei wurde folgendermaßen verfahren: Eine Probe der Verbindung wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit festem Ätzkali versetzt. Das (—)Diphenyläthylendiamin schied sich milchig aus; es wurde in wenig Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Ätzkali getrocknet. Darauf wurde die Lösung im 1 dm-Rohr polarisiert. Um den Gehalt der Lösung an Diamin zu bestimmen, wurden 5 ccm abpipettiert, zu 10 ccm 1/10-n Salzsäure gegeben und der Überschuß an Säure mit 1/10-n Natronlauge zurücktitriert.

Der größte von uns erhaltene Drehwert lag bei $[\alpha]_D^{20} = -132°$. F. Feist gibt folgenden Drehwert an: $[\alpha]_D^{20} = -128°$.

[1]) Vgl. F. Feist, B. 28, 3169 (1895).

b. Darstellung der Schiff'schen Basen.

1. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin [1]).

1,5 g d(—)Propylendiamin-hydrochlorid, 2,5 g Salicylaldehyd und 2 g wasserfreies Kaliumacetat werden zusammen in 30 ccm Methanol eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gelbfärbung erfolgt sofort die Bildung der Schiff'schen Base; es gelingt jedoch nicht, sie in fester Form zu erhalten. Zur Reinigung wird vom gebildeten Kaliumchlorid filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 5 ccm eingeengt und nochmals filtriert. Man erhält so eine Lösung der Schiff'schen Base, welche frei von Salicylaldehyd und Kaliumchlorid ist.

2. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin.

Die Darstellung entspricht ganz der der d-Verbindung.

3. Salicylaldehyd(—)diphenyläthylendiimin.

Zu einer Lösung von 0,5 g Salicylaldehyd in 30 ccm Alkohol gibt man 1 g (—)Diphenyläthylendiamin-bitartrat und 0,4 g Kaliumacetat und erwärmt zwei Stunden am Rückfluß. Die Lösung färbt sich gelb, die Weinsäure wird als Kaliumtartrat abgeschieden. Man filtriert in der Kälte und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Wasser, worauf die Schiff'sche Base kristallin ausfällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man die Verbindung analysenrein; sie bildet gelbe Prismen vom F: 148°. Ausbeute: 0,64 g.

Analyse:

4,82 mg Subst.: 0,282 ccm N. (19°, 751 mm)

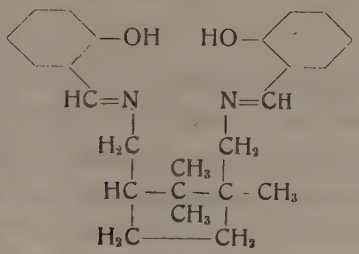
$C_{28}H_{24}O_2N_2$. Ber.: 6,68% N. Gef.: 6.75% N.

Die Substanz löst sich sehr gut in Pyridin, Dioxan, Aceton, Chloroform, Äthanol und Methanol, gut in Benzol, Toluol und Äther; sie ist unlöslich in Ligroin und Wasser.

---

[1]) H. Pfitzner, Diss. Bonn 1935.

4. Bis-salicylal-cis-bis-aminomethyl-camphocean.



2,5 g cis-bis-aminomethyl-Camphocean-hydrochlorid, 2,4 g Salicylaldehyd und 1,7 g wasserfreies Natriumacetat werden zwei Stunden lang in 50 ccm Methanol am Rückfluß erwärmt. Es wird heiß filtriert und das gelbe Filtrat der Kristallisation überlassen. Beim Erkalten scheidet sich die Schiff'sche Base in schönen gelben Blättchen ab, welche zur Reinigung zweimal aus Methanol umkristallisiert werden. F: 118°. Ausbeute: 2,8 g.

Analyse:

5,74 mg Subst.: 0,373 ccm N. (20°, 755 mm)

$C_{24}H_{30}O_2N_2$. Ber.: 7,42% N. Gef.: 7,52% N.

Die Verbindung löst sich in Pyridin, Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton und Benzol mit gelber Farbe; sie ist kaum löslich in Ligroin und Wasser.

5. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diaminocyclopentan [1]).

0,5 g cis-1,2,2-Trimethyl-1,3 diaminocyclopentansulfat, 0,5 g Salicylaldehyd und 0,5 g Natriumacetat werden in 20 ccm Alkohol kurze Zeit zum Sieden erwärmt und nach der Abkühlung mit Wasser versetzt. Das ausgefallene gelbe Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit viel Wasser und wenig Alkohol gewaschen.

---

[1]) H. Pfitzner, Diss. Bonn 1935.

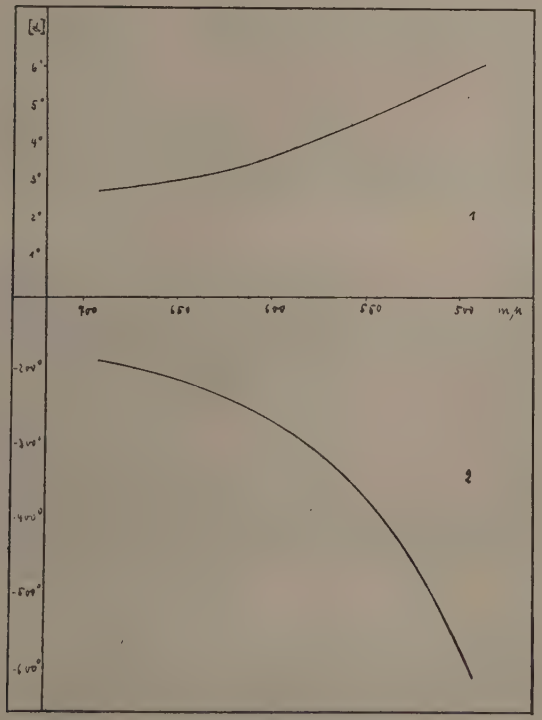
Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 158° analysenrein. Ausbeute: 0,6 g.

c) Das Drehungsvermögen der Schiff'schen Basen und der zugehörigen Diamine.

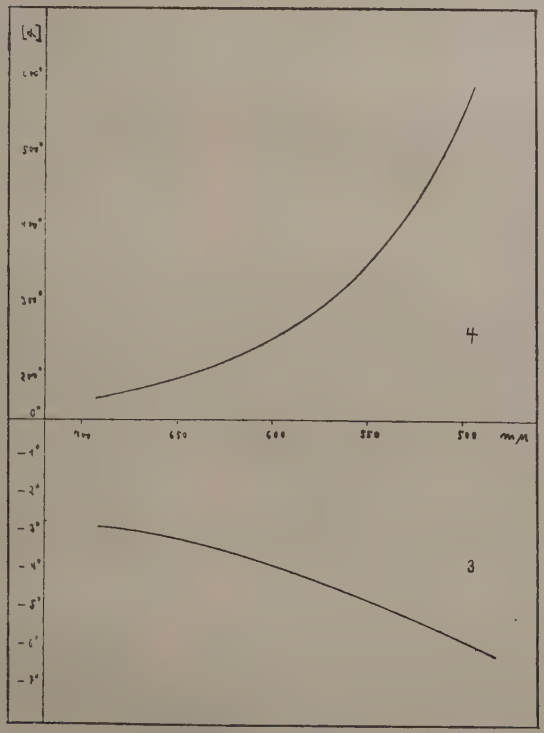
1. d(—)Propylendiamin-hydrochlorid in Wasser gelöst.
2. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin in Methanol gelöst [1]).
3. l(+)Propylendiamin-hydrochlorid in Wasser gelöst.
4. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin in Methanol gelöst.

Wellenlänge in mμ	Lösung 1 c = 3,376% L = 2,2 dm t = 20° spez. Dreh.	Lösung 2 c = 2,685% L = 1 dm t = 21° spez. Dreh.	Lösung 3 c = 3,482% L = 2,2 dm t = 20° spez. Dreh.	Lösung 4 c = 2,246% L = 1 dm t = 20° spez. Dreh.
692	+ 2.83	— 184	— 2.81	+ 179
654	+ 3.10	— 206	— 3.07	+ 202
627	+ 3.37	— 232	— 3.34	+ 228
607	+ 3.64	— 256	— 3.60	+ 250
589	+ 4.04	— 282	— 4.91	+ 277
572	+ 4.31	— 315	— 4.28	+ 309
558	+ 4.58	— 345	— 4.54	+ 341
545	+ 4.85	— 376	— 4.81	+ 369
533	+ 5.12	— 415	— 5.07	+ 408
522	+ 5.39	— 458	— 5.32	+ 450
512	+ 5.53	— 506	— 5.49	+ 501
502	+ 5.79	— 551	— 5.74	+ 545
493	+ 6.06	— 606	— 5.99	+ 598
484	+ 6.19		— 6.15	
476	+ 6.32		— 6.27	

[1]) Vgl. H. Pfitzner, Diss. Bonn 1935.



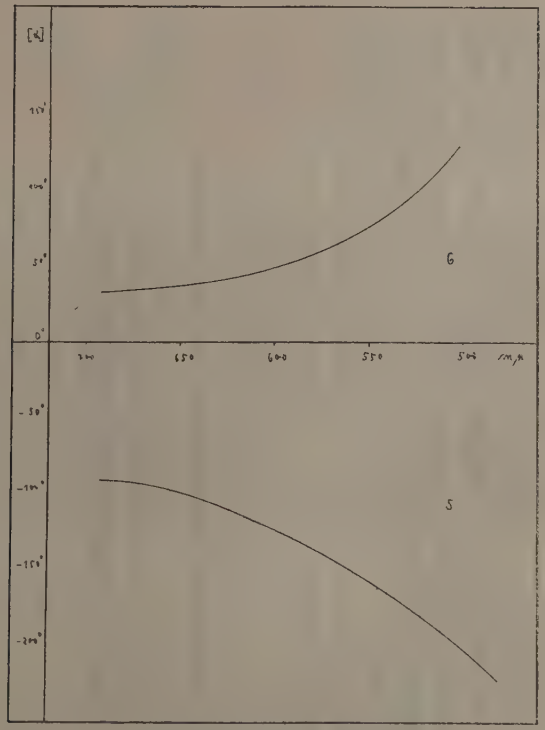
Kurve 1. d(—)Propylendiamin-hydrochlorid.
Kurve 2. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin.



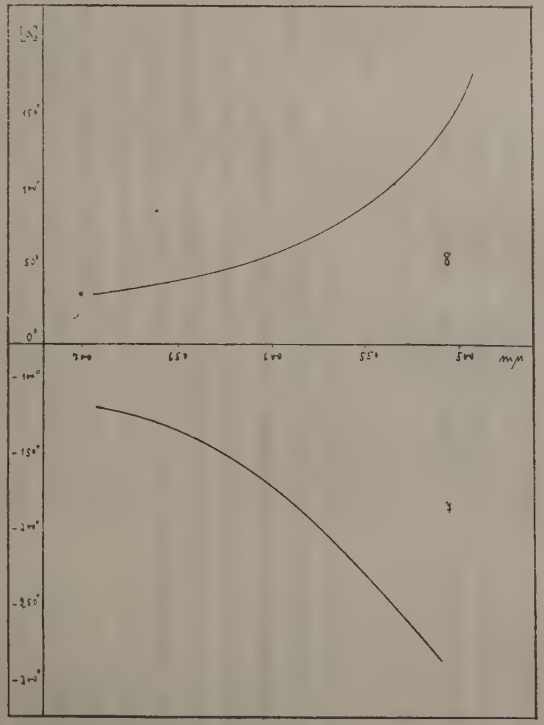
Kurve 3. l(+)Propylendiamin-hydrochlorid.
Kurve 4. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin.

5. (—)Diphenyläthylendiamin in Äther gelöst.
6. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin in Methynol gelöst.
7. Bis-salicylal-cis-bis-aminomethyl-camphocean in Benzol gelöst.
8. Bis-salicyl-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diaminocyclopentan in Methanol gelöst.

Wellenlänge in mμ	Lösung 5 c = 0,599% L = 1 dm t = 18° spez. Dreh.	Lösung 6 c = 0,184% L = 1 dm t = 20° spez. Dreh.	Lösung 7 c = 1,035% L = 1 dm t = 21° spez. Dreh.	Lösung 8 c = 0,624% L = 1 dm t = 20° spez. Dreh.
692	— 92	+ 33	— 117	+ 33
654	— 98	+ 38	— 131	+ 40
627	— 108	+ 43	— 144	+ 47
607	— 120	+ 49	— 161	+ 54
589	— 132	+ 54	— 175	+ 64
572	— 142	+ 60	— 202	+ 72
558	— 152	+ 70	— 217	+ 80
545	— 162	+ 81	— 234	+ 92
533	— 171	+ 92	— 249	+ 104
522	— 180	+ 103	— 266	+ 119
512	— 190	+ 114	— 282	+ 135
502	— 200	+ 130		+ 153
493	— 209	+ 152		+ 180



Kurve 5. (—)Diphenyläthylendiamin.
Kurve 6. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin.



Kurve 7. Bis-salicylal-cis-bis-aminomethylcampho-cean.
Kurve 8. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-dia-mino-cyclopentan

II. Uranyl- und Vanadinkomplexsalze der optisch inaktiven Schiff'schen Basen.

A. Komplexsalze mit Nebenvalenzfünferringen.

1. Salicylaldehyd-äthylendiimin-uranyl.

4,2 g Uranylacetat werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu einer heißen Lösung von 2,8 g Salicylaldehyd-äthylendiimin in 100 ccm Alkohol gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt von Gelb nach Orange um. Beim Kochen am Rückfluß fällt nach einer Stunde ein orange gefärbtes, amorphes Produkt aus, welches heiß abgesaugt und zweimal mit heißem verdünnten Alkohol gewaschen wird. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5 g.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin erhält man das Komplexsalz in orangeroten Prismen analysenrein. Aus vie Methanol kristallisiert die Verbindung sofort rein in rautenförmigen Blättchen oder Nadeln. Die Substanz lagert in beiden Fällen ein Mol Lösungsmittel an.

Die Verbindung löst sich sehr gut in Pyridin und Anilin, gut in Methanol und ziemlich gut in Äthylalkohol. In Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist sie schwerlöslich und fast unlöslich in Ligroin, Aceton und Wasser.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe unter Zersetzung. Gegen kalte 10%ige Kalilauge ist die Verbindung stabil, wird jedoch beim Erwärmen sofort zersetzt.

a) Verlustbestimmungen:

Substanz aus Methanol kristallisiert.

Die Substanz wurde lufttrocken und feingepulvert eingewogen und darauf im Vakuum zwei Stunden bei 145° getrocknet.

0,1202 g Subst.: 0,0067 g Verlust.
Ber.: 5,63% Methanol für ein Mol.
Gef.: 5,57% Gewichtsverminderung.

Substanz aus Pyridin kristallisiert.

Die Probe wurde lufttrocken und feingepulvert im Vakuum 6 Stunden bei 180° getrocknet.

0,1551 g Subst.: 0,0195 g Verlust.
Ber.: 12,82% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 12,58% Gewichtsverminderung.

b) Analyse einer aus Methanol umkristallisierten, bei 145° getrockneten Substanzprobe.

9,52 mg Subst.: 0,435 ccm N. (20°, 764 mm).
0,0944 g Subst.: 0,0492 g U_3O_8.
$C_{16}H_{14}O_4N_2U$. Ber.: 5,22% N. Gef.: 5,35% N.
44,40% U. 44,20% U.

c) Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht der von Addenden befreiten Substanz wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Als Lösungsmittel diente geschmolzenes Acridin, welches durch fünfmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und peinlichst getrocknet wurde (F: 110°). Die kryoskopische Konstante von Acridin wurde im Mittel zu $K = 12$ gefunden. Testsubstanz war reinstes Antipyrin. Es wurden zwei Bestimmungen mit verschiedenen Einwagen ausgeführt. Die beiden Endresultate setzten sich aus den Mittelwerten von jeweils drei Messungen zusammen.

1. 0,0652 g Subst. in 20 g Acridin: $\Delta t = 0{,}072°$.
2. 0,0959 g Subst. in 20 g Acridin: $\Delta t = 0{,}105°$.

$C_{16}H_{14}O_4N_2U$. Ber.: MG : 536.
Gef.: MG_1: 543. MG_2: 548.

2. Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 5,5 g Salicylaldehyd-äthylendiimin in 100 ccm Alkohol 3,7 g feingepulvertes Vanadylacetat und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach einer Stunde beginnt die Abscheidung von kleinen, grünen Kristallen. Die Reaktion wird durch längeres Erwärmen vervollständigt; dann wird von den gebildeten Kristallen und vom ungelösten Vanadylacetat heiß abgesaugt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mehrmals mit heißem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 5,5 g (83% d. Th.).

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform erhält man das Komplexsalz analysenrein. Große blaugrüne Blättchen, die an der Luft verwittern. Aus viel Methanol kristallisiert die Verbindung nach langem Stehen in derben, schwarzblauen Nadeln, die frei von CH_3OH sind und beim Verreiben ein grünes Pulver geben.

Die Verbindung ist unlöslich in Ligroin, Aceton, Benzol und Wasser; schwer löslich in Äther und Äthylalkohol, gut löslich in Methanol, Eisessig und Chloroform und sehr gut löslich in Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauvioletter Farbe; sie läßt sich aus dieser Lösung mit Eiswasser wieder teilweise ausfällen. Kochende 10%ige Kalilauge bewirkt keine Veränderung des Komplexsalzes.

a) Verlustbestimmungen:

Chloroformhaltige Verbindung.

Die aus Chloroform umkristallisierte Substanz wurde in einer Chloroformatmosphäre aufbewahrt und dann zur quantitativen Verlustbestimmung bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet.

0,1182 g Subst.: 0,0310 g Verlust.
Ber.: 26,32% Chloroform für ein Mol.
Gef.: 26,23% Gewichtsverminderung.

Pyridinhaltige Verbindung.

Das Komplexsalz wurde aus Pyridin in langen, verfilzten schokoladebraunen Nadeln erhalten, die nur in einer Pyridinatmosphäre beständig sind. Zur Verlustbestimmung wurde eine eingewogene Probe vier Stunden lang im Vakuum auf 180° erhitzt. Die Farbe änderte sich hierbei von Braun nach Grün.

0,0985 g Subst.: 0,0192 g Verlust.
Ber.: 19,18% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 19,49% Gewichtsverminderung.

Verhalten gegen Methylalkohol und Eisessig.

Proben, die aus Methanol und Eisessig umkristallisiert wurden, zeigten auch nach sechsstündigem Erhitzen auf 180° im Vakuum keine Gewichtsabnahme. Um ganz sicher zu gehen, wurde von der Kristallfraktion aus Methanol nach dem Trocknen an der Luft eine Vanadinbestimmung durchgeführt:

0,0780 g Subst.: 0,0214 g V_2O_5.
Ber.: 15,30% V. Gef.: 15,37% V.

Die Analyse zeigt, daß das Komplexsalz ohne Methanol kristallisiert. Bei der Probe aus Eisessig wurde versucht, Essigsäure qualitativ als Kakodyloxyd nachzuweisen, was aber nicht gelang.

b) Analyse:

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Methanol umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

4,286 mg Subst.: 0,311 ccm N. (18°, 757 mm).
0,0979 g Subst.: 0,0270 g V_2O_5.
$C_{16}H_{14}O_3N_2V$. Ber.: 8,41% N. Gef.: 8,48% N.
15,30% V. 15,45% V.

c) Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht wurde sowohl nach der Methode der Siedepunktserhöhung in reinstem Chloroform, als auch nach der Methode der Schmelzpunktserniedrigung in Acridin bestimmt.

Siedeverfahren.

Die Substanz wurde zweimal aus Chloroform umkristallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. 0,0953 g Subst. in 7,15 ccm Chloroform: $\Delta t = 0{,}12°$.
2. 0,0952 g Subst. in 8,20 ccm Chloroform: $\Delta t = 0{,}10°$.

$C_{16}H_{14}O_3N_2V$. Ber.: MG : 333.

Gef.: MG_1: 304. MG_2: 318.

Schmelzpunktserniedrigung.

0,0690 g Subst. in 20 g Acridin: $\Delta t = 0{,}130°$.

$C_{16}H_{14}O_3N_2V$. Ber.: MG 332. Gef.: MG 318,5.

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen also, daß das Komplexsalz monomolekular ist.

3. Salicylaldehyd-propylendiimin-uranyl.

1 g Propylendiamin und 2,5 g Salicylaldehyd werden in 190 ccm Alkohol eine Stunde zum Sieden erhitzt. Zu der entstandenen gelben Lösung der Schiff'schen Base gibt man 4 g Uranylacetat und erwärmt das Gemisch weitere drei Stunden. Dann wird heiß vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung der Kristallisation überlassen. Das Komplexsalz kristallisiert nach längerem Stehen in leuchtend roten Prismen aus. Ausbeute: 90% der Theorie,

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung analysenrein. Aus Pyridin kristallisiert sie in büschelförmig angeordneten orangeroten Nadeln.

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Äthylalkohol und Pyridin, gut löslich in Methanol, Chloroform, Dioxan und Aceton, wenig löslich in Äther, Benzol, Toluol und Xylol und unlöslich in Ligroin und Wasser.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe unter Zersetzung. Gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung stabil, wird jedoch beim Erwärmen sofort zersetzt.

a) Verlustbestimmungen:

Äthylalkoholhaltige Substanz.

Die Substanz wurde lufttrocken eingewogen und darauf bis zur Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1418 g Subst.: 0,0112 g Verlust.
Ber.: 7,72% Alkohol für ein Mol.
Gef.: 7,88% Gewichtsverminderung.

Pyridinhaltige Substanz.

Die lufttrockene Probe wurde 5 Stunden bei 180° im Vakuum getrocknet.

0,1406 g Subst.: 0,0176 g Verlust.
Ber.: 12,56% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 12,52% Gewichtsverminderung.

Das Komplexsalz kristallisiert also aus Alkohol und Pyridin mit jeweils einem Mol Lösungsmittel.

b) Analyse:

Zur Analyse wurde eine aus Alkohol umkristallisierte Probe bis zur völligen Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,0994 g Subst.: 0,0507 g U_3O_8.
4,350 mg Subst.: 0,191 ccm N. (19°, 761 mm).
$C_{17}H_{16}O_4N_2U$. Ber.: 43,27% U. Gef.: 43,25% U.
5,09% N. 5,14% N.

4. Salicylaldehyd-propylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 1,2 g Salicylaldehyd in 100 ccm Methanol 0,5 g Propylendiamin und erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbad. Darauf fügt man zu der heißen Lösung 0,8 g fein pulverisiertes Vanadylacetat und erhitzt das Gemisch 5 Stunden zum Sieden. Beim Stehen über Nacht scheidet sich die gesuchte Komplexverbindung in derben tiefgrünen Kristallen

ab. Zur Reinigung wird die Substanz einmal aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 95% der Theorie.

Aus Pyridin erhält man die Verbindung in flachen grünen Nadeln. Das Komplexsalz ist sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Aceton, wenig löslich in Benzol, Dioxan und Äther und kaum löslich in Ligroin und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefblauer Farbe; in 10%iger Kalilauge bleibt die Verbindung auch beim Erwärmen unverändert.

a) Verlustbestimmungen:

Methylalkoholische Substanz.

Die Substanz wurde 4 Stunden auf 150° erhitzt.

0,1128 g Subst.: 0,0093 g Verlust.
Ber.: 8,44% Methanol für ein Mol.
Gef.: 8,28% Gewichtsverminderung.

Pyridinhaltige Substanz.

Die Substanz wurde in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt und 5 Stunden im Vakuum bei 145° getrocknet.

0,0876 g Subst.: 0,0160 g Verlust.
Ber.: 18,55% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 18,46% Gewichtsverminderung.

Also addiert die Verbindung ein Mol Methanol und ein Mol Pyridin.

b) Analyse der bei 145° getrockneten Substanz.

0,1012 g Subst.: 0,0267 g V_2O_5.
4,526 mg Subst.: 0,316 ccm N. (19°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2V$. Ber.: 14,67% V. Gef.: 14,78% V.
8,06% N. 8,07% N.

5. Salicylaldehyd-diphenylätylen-diimin-uranyl

Zu einer Lösung von 0,4 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol gibt man 0,42 g Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin und erwärmt 6 Stunden am Rückfluß. Es fällt ein orange gefärbtes Pulver aus, welches heiß abgesaugt und mit heißem verdünntem Alkohol gewaschen wird. Das Rohprodukt löst man in 300 ccm siedendem Methanol, filtriert vom Ungelösten und überläßt die Lösung der Kristallisation. Das Komplexsalz kristallisiert in schönen orangeroten Nadeln aus. Nach erneutem Umkristallisieren aus Methanol ist die Verbindung analysenrein.

Die Substanz ist kaum löslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, gut löslich in Xylol, Benzol, Alkohol und Aceton mit orangeroter Farbe und sehr gut löslich in Pyridin und Chloroform mit roter Farbe. In Eisessig löst sich die Verbindung mit gelber Farbe unter Zersetzung, ebenfalls in konz. Schwefelsäure. Gegen 10%ige Kalilauge ist das Komplexsalz sogar in der Wärme stabil.

Die Substanz addiert ein Mol Methanol wie folgende Verlustbestimmung zeigt:

Eine Probe wurde bei 145° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,821 g Subst.: 0,0037 g Verlust.
Ber.: 4,44% Methanol für ein Mol.
Gef.: 4,39% Gewichtsverminderung.

Analyse:

0,9557 g Subst.: 0,0393 g U_3O_8.
6,862 mg Subst.: 0,244 ccm N. (21°, 758 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2U$. Ber.: 34,62% U. Gef.: 34,80% U.
4,07% N. 4,15% N.

6. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd.

0,85 g Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin und 0,38 g Vanadylacetat werden zusammen in 10 ccm Pyridin 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß vom ungelösten Vanadylacetat und engt die grüne Lösung auf 4 ccm ein. Beim Stehen über Nacht kristallisiert das gesuchte Komplexsalz in sattgrünen, flachen Nadeln aus. Ausbeute: 0,6 g.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Pyridin ist die Verbindung analysenrein. Zur Entfernung von anhaftendem Pyridin wurde die Substanz 2 Tage neben konz. Schwefelsäure aufbewahrt. Die Substanz löst sich mit tiefgrüner Farbe gut in Pyridin und Chloroform: sie ist wenig löslich in Benzol, Xylol, Aceton, Eisessig und Alkohol und fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblauer Farbe; mit Eiswasser läßt sie sich aus der blauen Lösung nicht mehr ausfällen. 10%ige Kalilauge bewirkt auch in der Wärme keinerlei Veränderung der Substanz.

Analyse:

0,0847 g Subst.: 0,0157 g V_2O_5.

7,432 mg Subst.: 0,369 ccm N. (20°, 761 mm)

$C_{28}H_{22}O_3N_2V$. Ber.: 10,50% V. Gef.: 10,38% V.

5,78% N. 5,79% N.

7. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-uranyl.

1,7 g Salicylaldehyd-o-phenylendiimin werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,1 g Uranylacetat in 50 ccm Alkohol versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt von Gelb nach Rotorange um. Darauf erwärmt man eineinhalb Stunden auf dem Wasserbad. Es scheiden sich orangerote Kristalle der gesuchten Komplexverbindung aus, welche heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Ausbeute: 2,2g (80% der Theorie.)

Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man die Verbindung in schönen roten Blättchen; aus Pyridin kristallisiert sie

in leuchtendroten rhombischen Blättchen. In beiden Fällen ist ein Mol Lösungsmittel addiert.

Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, Ligroin und Äther, wenig löslich in Äthanol, Benzol und Toluol, gut löslich in Aceton und Chloroform und sehr gut löslich in Methanol und Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure und in heißem 10%igen Alkali tritt sofort Zersetzung ein.

a) Verlustbestimmungen:

Substanz aus Methanol kristallisiert.

Eine Probe wurde lufttrocken und feingepulvert zwei Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1675 g Subst.: 0,0084 g Verlust.
Ber.: 5,19% Methanol für ein Mol.
Gef.: 5,02% Gewichtsverminderung.

Substanz aus Pyridin kristallisiert.

Nach 6 stündigem Erhitzen auf 210° im Vakuum wurde keine Gewichtsabnahme festgestellt. Darauf wurde eine Uranbestimmung ausgeführt, weil beim Erwärmen der Verbindung mit Alkali Pyridingeruch auftritt.

0,0886 g Subst.: 0,0371 g U_3O_8.
$C_{20}H_{14}O_4N_2U$. C_5H_5N. Ber.: 35,90% U Gef.: 35,51% U.

b) Analyse der von Lösungsmittel befreiten Substanz.

Die Substanz wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet

0,1134 g Subst.: 0,0544 g U_3O_8.
$C_{20}H_{14}O_4N_2U$. 4,260 mg Subst.: 0,18 ccm N. (20°, 766 mm)
Ber.: 40,75% U. Gef.: 40,68% U.
4,79% N. 4,96% N.

8. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer heißen Lösung von 3,5 g Salicylaldehyd-o-phenylendiimin in 300 ccm Alkohol 1,8 g feinpulverisiertes Vanadylacetat und erwärmt 2 Stunden zum Sieden. Die Komplexverbindung fällt in grünen Nadeln aus, welche heiß abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen werden. Nach dem Umkristallisieren aus viel Methanol ist das Komplexsalz analysenrein. Ausbeute: 3,5 g. Die Verbindung kristallisiert mit einem Mol. Methanol in hellgrünen Nadeln, mit einem Mol Pyridin in sattgrünen Blättchen und mit einem Mol Eisessig in blaugrünen Nadeln. Nach zweistündigem Erhitzen bei 145° im Vakuum werden Methanol und Eisessig, quantitativ abgegeben; Pyridin wird erst nach 5-stündigem Erhitzen auf 180° im Vakuum abgespalten.

Die Substanz ist sehr gut löslich in Pyridin und Eisessig, gut löslich in Methanol, Aceton, Dioxan und Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Ligroin und unlöslich in Wasser und Äther. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit rotvioletter Farbe; mit Eiswasser läßt sie sich quantitativ wieder ausfällen.

Gegen 10%ige Kalilauge ist das Komplexsalz auch in der Wärme beständig.

a) Verlustbestimmungen:

Methanolhaltige Verbindung.

Eine lufttrockene Substanzprobe wurde 2 Stunden lang bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1296 g Subst.: 0,096 g Verlust.
Ber.: 7,75% Methanol für ein Mol.
Gef.: 7,41% Gewichtsverminderung.

Pyridinhaltige Verbindung.

Die Substanz wurde lufttrocken eingewogen und 6 Stunden bei 180° im Vakuum erhitzt.

0,1145 g Subst.: 0.0198 g Verlust.
Ber.: 17,18% Pyridin für ein Mol.
Gef: 17,29% Gewichtsverminderung.

Essigsäurehaltige Verbindung.

Eine lufttrockene Substanzprobe wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1042 g Subst.: 0,0146 g Verlust.
Ber.: 13,61% Essigsäure für ein Mol.
Gef.: 13,96% Gewichtsverminderung.

b) Analyse einer aus Methanol umkristallisierten und bei 145° im Vakuum getrockneten Substanzprobe.

0,1075 g Subst.: 0,0259 g V_2O_5.
7,654 mg Subst.: 0,482 ccm N. (18°, 758 mm).
Ber.: 13,38% V. Gef.: 13,50% V.
7,35% N. 7,37% N.

c) Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Schmelzpunktserniedrigung in Acridin ermittelt. Die Substanzprobe wurde zweimal aus viel Methanol umkristallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,0614 g Subst. in 20 g Acridin: $\Delta t = 0{,}096°$.
$C_{20}H_{14}O_3N_2V$. Ber.: MG.: 381.
Gef.: MG.: 383,7.

d) Untersuchungen über Säurestabilität.

0,2 g Substanz werden unter Eiskühlung in 5 g konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 20 Minuten wird die tiefrotviolette Lösung auf 100 g Eis gegossen. Unter Rühren fällt nach kurzer Zeit ein flockiger, grüner Niederschlag aus; dieser wird abge-

saugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats gewaschen.

Ausbeute: 0,2 g. Aus 300 ccm Methanol umkristallisiert, erhält man die Verbindung in grünen Nadeln. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergibt Identität mit dem ursprünglichen Komplexsalz.

0,0826 g Subst.: 0,0182 g V_2O_5.
7,256 mg Subst.: 0,430 ccm N. (21°, 754 mm)
$C_{20}H_{14}O_3N_2V$, CH_3OH. Ber.: 12,34% V. Gef.: 12,35% V.
6,78% N. 6,90% N.

In einem weiteren Versuch wurde die Substanz mit 2 n Schwefelsäure 2 Tage lang auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Es trat dabei keine Veränderung der Verbindung auf.

9. Versuch zur Darstellung von Resorcylaldehyd-äthylendiimin-uranyl.

0,3 g Resorcylaldehyd-äthylendiimin und 0,4 g Uranylacetat wurden in 50 ccm Pyridin 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Vom ungelösten Uranylacetat wurde abfiltriert und das Filtrat auf 4 ccm eingeengt. Die syrupähnliche Masse wurde mit Äther angerührt; es entstand so ein körniges, orangerotes Produkt, welches zur Reinigung mit Alkohol extrahiert wurde. Die Substanz war nur in Pyridin löslich, ließ sich aber aus der Lösung nicht kristallin erhalten.

Die Uranbestimmung einer bei 180° im Vakuum getrockneten Substanzprobe ergab nur 21,82% U gegenüber dem theoretisch geforderten Wert von 42,71% U. Damit ist erwiesen, daß das erhaltene Produkt nicht das gesuchte Uranylkomplexsalz darstellt.

10. Resorcylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Resorcylaldehyd-äthylendiimin in 50 ccm Pyridin 0,35 g feingepulvertes Vanadylacetat

und erwärmt das Gemisch 4 Stunden zum Sieden. Darauf filtriert man vom Ungelösten ab und engt die tiefgrüne Lösung auf 20 ccm ein. Nach längerem Stehen kristallisiert die gesuchte Komplexverbindung in hellgrünen Nadeln aus. Beim Umkristallisieren aus wenig Pyridin erhält man die Substanz analysenrein. Sie kristallisiert mit 2 Molekülen Pyridin in olivgrünen Nadeln. Ausbeute: 0,55 g.

Das Komplexsalz löst sich sehr gut in Pyridin und Anilin, gut in Eisessig, Aceton, Chloroform, Methanol und Äthanol, wenig in Benzol, Xylol, Ligroin und Äther und ist fast unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefblauer Farbe; sie läßt sich aus der blauen Lösung mit Eiswasser wieder teilweise ausfällen. In 10%iger Kalilauge löst sie sich mit brauner Farbe unter Zersetzung.

a) Verlustbestimmung der pyridinhaltigen Substanz.

Die in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrte Substanz wurde 6 Stunden im Vakuum bei 180° getrocknet.

0,1124 g Subst.: 0,0342 g Verlust.
Ber.: 30,23% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 30,42% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der von Pyridin befreiten Substanz.

0,0944 g Subst.: 0,0234 g V_2O_5.
7,214 mg Subst.: 0,482 ccm N. (21°, 754 mm).
Ber.: 13,98% V. Gef.: 13,89% V.
7,66% N. 7,70% N.

c) Prüfung auf Alkalibeständigkeit.

0,3 g Substanz wurden in 40 ccm 10%iger Kalilauge gelöst. Nachdem die Lösung 5 Stunden gestanden hatte, wurde Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet; es fiel ein gelbbrauner,

amorpher Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und bei 145° getrocknet wurde. Zurückerhalten: 60 mg.

Die Vanadinbestimmung ergab 4,7% V gegenüber dem theoretisch geforderten Wert von 13,98% V. Die Verbindung war also durch das Alkali zerstört worden.

Acetylierung der Komplexsalzes.

0,1 g Substanz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid kurze Zeit bis zur völligen Lösung erwärmt. Die tiefgrüne Lösung wird zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser versetzt, wobei die Hauptmenge des gebildeten Acetyl-Resorcylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyds in olivgrünen Nädelchen ausfällt; man wäscht das Produkt gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet es bei 100° im Vakuum.

Ausbeute: 0,094 g.

Die Verbindung ist leicht löslich in Pyridin und Chloroform, wenig löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol und kaum löslich in Wasser und Äther.

Analyse:

9,254 mg Subst.: 1,862 mg V_2O_5.
4,734 mg Suest.: 0,255 ccm N. (21°, 763 mm).
$C_{20}H_{18}O_7N_2V$. Ber.: 11,37% V. Gef.: 11,27% V.
6,24% N. 6,28% N.

Versuch zur Benzoylierung des Komplexsalzes.

Die Benzoylierung der Verbindung wurde sowohl in Pyridin als Lösungsmittel, als auch in wasserfreiem Aceton unter Zusatz von Kaliumkarbonat versucht. Es konnte kein eindeutiges Benzoylprodukt gefaßt werden.

11. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin-uranyl.

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd in 100 ccm Pyridin 0,5 g Uranylacetat und erwärmt 4 Stunden

zum Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man vom Ungelösten ab und gibt zu der tiefroten Lösung Wasser; das gesuchte Komplexsalz fällt als orangeroter, amorpher Niederschlag aus, welcher abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen wird. Beim Umkristallisieren aus 1 l Methanol erhält man die Verbindung in analysenreiner Form in schönen, weichen Nadeln. Sie enthält 1 Mol Methanol. Ausbeute: 0,6 g.

Die Substanz löst sich sehr gut in Pyridin, Dioxan und Aceton, gut in Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol, wenig in Ligroin und kaum in Äther und Wasser. In Eisessig löst sie sich unter Zersetzung mit gelber Farbe, ebenfalls in konz. Schwefelsäure. Gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung beständig.

a) Verlustbestimmung der methanolhaltigen Substanz.

Die lufttrockene Substanz wurde 4 Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1123 g Subst.: 0,0053 g Verlust.
Ber.: 4,80% Methanol für ein Mol.
Gef.: 4,72% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der getrockneten Substanz.

0,1042 g Subst.: 0,0457 g U_3O_8.
5,324 mg Subst.: 0,209 ccm N. (20°, 756 mm).
$C_{24}H_{18}O_4N_2U$. Ber.: 37,42% U. Gef.: 37,21% U.
4,40% N. 4,55% N.

12. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd.

0,4 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd-äthylendiimin und 0,18 g feingepulvertes Vanadylacetat werden in 50 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich intensiv grün; nach längerer Zeit scheiden sich grüne Nädelchen der gesuchten Komplexverbindung aus. Die Reaktion ist nach 5 bis 6 Stunden beendet. Man läßt

erkalten und saugt vom gebildeten Komplexsalz ab; aus dem Filtrat läßt sich durch Fällen mit Äther ein weiterer Anteil gewinnen. Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man die Verbindung in prachtvoll glänzenden Nadeln. Ausbeute: 0,4 g.

Die Substanz ist gut löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform, wenig löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Benzol, kaum löslich in Eisessig, Ligroin, Äther und Wasser. Es wurde in keinem Falle eine Addition von Lösungsmittel beobachtet. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit blaugrüner Farbe löslich; sie läßt sich aus dieser Lösung mit Eiswasser wieder ausfällen. 10%ige Kalilauge bewirkt keine Veränderung der Substanz.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0891 g Subst.: 0,0187 g V_2O_5.
4,572 mg Subst.: 0,261 ccm N. (22°, 748 mm).
$C_{24}H_{18}O_3N_2V$. Ber. 11,77% V. Gef.: 11,76% V.
6,47% N. 6,50% N.

13. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin-uranyl.

Man gibt zu einer heißen Lösung von 0,6 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin in 30 ccm Pyridin 0,4 g Uranylacetat und erwärmt 4 Stunden am Rückfluß. Die Lösung färbt sich leuchtend rot; es wird vom ungelösten Uranylacetat abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten fällt man das Komplexsalz mit 50 ccm Äther aus; man erhält so ein orange gefärbtes Pulver. Aus Benzol kristallisiert die Verbindung in orangefarbenen Blättchen. Ausbeute: 0,4 g.

Die Substanz löst sich sehr gut in Pyridin, gut in Benzol, Toluol und Chloroform, wenig in Aceton und Alkohol und ist fast unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Eisessig und Mineralsäuren lösen die Verbindung mit gelber Farbe unter Zersetzung. Gegen 10%ige Kalilauge ist sie auch in der Wärme beständig.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz.

0,0924 g Subst.: 0,0330 g U_3O_8.
4,726 mg Subst.: 0,148 ccm N. (19°, 759 mm).
$C_{36}H_{26}O_4N_2U$. Ber.: 30,21% U. Gef.: 30,22% U.
3,56% N. 3,66% N.

14. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd.

0,6 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd-diphenylenäthylendiimin und 0,18 g feinpulverisiertes Vanadylacetat werden in 40 ccm Pyridin 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird vom Ungelösten abfiltriert und die tiefgrüne Lösung auf 10 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten gibt man zu der Lösung 50 ccm Äther; es fällt ein hellgrünes, amorphes Produkt aus, welches abgesaugt und mit viel Äther gewaschen wird. Beim Umkristallisieren aus Toluol erhält man das Komplexsalz in olivgrünen Nädelchen. Die Verbindung enthält ein Mol Toluol. Frei von Toluol ist das Salz tiefgrün gefärbt. Ausbeute: 0,5 g.

Die Substanz löst sich sehr gut mit braungrüner Farbe in Pyridin, Chloroform und Aceton, gut in Benzol, Toluol und Eisessig, wenig in Ligroin, und kaum in Äther und Wasser.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzig violetter Farbe; mit Eiswasser ist sie wieder ausfällbar (wenigstens zum Teil) 10%ige Kalilauge bewirkt auch in der Wärme keine Veränderung der Verbindung.

a) Verlustbestimmung der toluolhaltigen Substanz.

Eine luftrockene Substanzprobe wurde 4 Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1612 g Subst.: 0,0216 g Verlust.
Ber.: 13,59% Toluol für ein Mol.
Gef.: 13,40% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der getrockneten Substanz.

0,0694 g Subst.: 0,0110 g V_2O_5.

5,234 mg Subst.: 0,226 ccm N. (21°, 748 mm)

$C_{36}H_{26}O_8N_2V$. Ber.: 8,73% V. Gef.: 8,88% V.
4,79% N. 4,93% N

15. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiiminuranyl.

Man gibt zu einer Lösung von 0,45 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd in 200 ccm Alkohol 0,4 g Uranylacetat und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach einiger Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach rotbraun und es beginnt die Abscheidung von rotbraun gefärbten Kristallen. Die Reaktion ist nach 5 Stunden beendet; man läßt erkalten, saugt den gebildeten Niederschlag ab und wäscht gründlich mit Alkohol nach. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man das Komplexsalz in kleinen Nädelchen analysenrein. Die Verbindung enthält dabei ein Mol Methanol. Ausbeute: 0,6 g.

Die Substanz ist mit blutroter Farbe, sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Benzol und Toluol und kaum löslich in Ligroin, Äther und Wasser.

a) Verlustbestimmung der methanolhaltigen Substanz.

Eine luftrockene Probe wurde 4 Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1073 g Subst.: 0,0047 g Verlust.
Ber.: 4,47% Methanol für ein Mol.
Gef.: 4,38% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der vom Lösungsmittel befreiten Substanz.

0,0942 g Subst.: 0,0385 g U_3O_8.
4,734 mg Subst.: 0,173 ccm N. (21°, 756 mm).
$C_{28}H_{18}O_4N_2U$. Ber.: 34,82% U. Gef.: 34,66% U.
4,10% N. 4,22% N.

16. 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd.

0,2 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd-o-phenylendiimin und 0,8 g feingepulvertes Vanadylacetat werden zusammen in 150 ccm Pyridin 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird heiß vom Ungelösten filtriert und die grünbraune Lösung auf 50 ccm eingeengt. Zu der noch warmen Lösung gibt man vorsichtig Methanol hinzu und läßt erkalten; das Komplexsalz scheidet sich in bronzeglänzenden grünen Blättchen aus, welche abgesaugt und zur Entfernung von Pyridin mit viel Methanol gewaschen werden. Ausbeute: 0,23 g.

Die Verbindung ist mit gelbgrüner Farbe sehr gut löslich in Chloroform, gut löslich mit braungrüner Farbe in Pyridin, Toluol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, wenig löslich in Methanol und Äthanol und fast unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schmutziggrüner Farbe; beim Eingießen dieser Lösung in Eiswasser fällt das Komplexsalz quantitativ wieder aus. Gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung auch in der Wärme beständig.

Analyse der bei 145° im Vakuum getrockneten Substanz.

0,0864 g Subst.: 0,062 g V_2O_5.
4,326 mg Subst.: 0,221 ccm N. (20°, 759 mm).
$C_{28}H_{18}O_3N_2V$. Ber.: 10,60% V. Gef.: 10,51% V.
5,82% N. 5,94% N.

17. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin-uranyl.

0.8 g o-Oxyacetophenon-äthylendiimin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zu einer heißen Lösung von 1 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol gegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von gelb nach orange, was auf die Bildung des Komplexsalzes schließen läßt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Über Nacht kristallisiert das Komplexsalz in orange gefärbten, kleinen Nadeln aus, die ein Mol Alkohol enthalten. Mit einem Mol Pyridin kristallisiert die Verbindung in etwas tieferfarbigen, glänzenden verfilzten Nadeln. Ausbeute: 1,2 g.

Die Substanz ist sehr gut löslich in Pyridin und Methanol, gut löslich in Äthanol, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Benzol, Dioxan und Äther und kaum löslich in Ligroin und Wasser. Durch Eisessig und verdünnte Mineralsäuren wird die Verbindung sofort zersetzt, ebenfalls durch Erwärmen mit 10%igem Alkali.

a) Verlustbestimmungen:

Äthanolhaltige Verbindung.

Eine lufttrockene Substanzprobe wurde 3 Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1370 g Subst.: 0,0103 g Verlust.
Ber.: 7,66% Äthanol für ein Mol.
Gef.: 7,52% Gewichtsverminderung.

Pyridinhaltige Verbindung.

Die in einer Pyridinatmosphäre anfbewahrte Substanz wurde 5 Stunden bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,0842 g Subst.: 0,0102 g Verlust.
Ber.: 12,29% Pyridin für ein Mol.
Gef.: 12,11% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der vom Lösungsmittel befreiten Substanz.

0,0609 g Subst.: 0,0304 g U_3O_8.
4,256 mg Subst.: 0,183 ccm N. (19°, 752 mm).
$C_{18}H_{18}O_4N_2U$. Ber.: 42,20% U. Gef.: 42,33% U.
4,96% N. 4,99% N.

18. o-Oxyacetophenon-äthylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer siedenden Lösung von 0,8 g o-Oxyacetophenon-äthylendiimin in 150 ccm Methanol 0,5 g feingepulvertes Vanadylacetat und erwärmt das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbad. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit tiefrot; es wird vom ungelösten Vanadylacetat abfiltriert und die Lösung der Kristallisation überlassen. Nach längerem Stehen kristallisiert das Komplexsalz in kleinen, blaugrünen Rhomboedern aus. Die Verbindung ist nach dem Umkristallisieren aus Methanol analysenrein. Ausbeute: 0,75 g.

Die Substanz ist praktisch unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, schwerlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Dioxan, ziemlich löslich in Methanol und Äthanol und gut löslich in Pyridin. In konz. Schwefelsäure ist sie mit schmutziggrüner Farbe löslich; es tritt nach kurzer Zeit vollständige Zersetzung ein. Gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung in der Kälte stabil; beim Erwärmen wird sie alsbald zersetzt.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0884 g Subst.: 0,0220 g V_2O_5.
7,665 mg Subst.: 0,515 ccm N. (16°, 734 mm)
$C_{18}H_{18}O_3N_2V$. Ber.: 14,11% V. Gef.: 13,94% V.
7,76% N. 7,67% N.

19. Versuch zur Darstellung von o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin-uranyl.

Bei dem Versuch zur Darstellung obiger Verbindung auf dem üblichen Wege, mit Alkohol als Lösungsmittel, trat Geruch nach o-Oxyacetophenon auf, was auf eine Verseifung der Schiffschen Base schließen ließ. Darauf wurde zur Bindung der aus dem Uranylacetat freiwerdenden Essigsäure in Pyridin als Lösungsmittel gearbeitet. In beiden Fällen konnte kein einheitliches Produkt gefaßt werden.

20. o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g o-Oxyacetophenon-diphenyläthylendiimin in 150 ccm Methanol 0,19 g feinpulverisiertes Vanadylacetat und erwärmt 5 Stunden auf dem Wasserbad. Darauf filtriert man vom Ungelösten ab und engt die grüne Lösung auf 50 ccm ein. Nach längerem Stehen kristallisiert das Komplexsalz in blaugrünen Nadeln aus. Ausbeute: 0,42 g.

Die Verbindung löst sich mit grüner Farbe gut in Pyridin und Chloroform, wenig in Eisessig, Alkohol und Aceton und kaum in Wasser, Äther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe unter Zersetzung. Gegen 10%iges Alkali ist die Substanz beständig.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0842 g Subst.: 0,0149 g V_2O_5.

4,324 mg Subst.: 0,208 ccm N. (23°, 752 mm).

$C_{30}H_{16}O_8N_2V$. Ber.: 9,95% V. Gef.: 9,92% V.
5,46% N. 5,49% N.

21. o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin-uranyl.

0,5 g o-Phenylendiamin und 1,4 g o-Oxyacetophenon werden in 50 ccm Alkohol eine Stunde zum Sieden erwärmt. Zu der

gelben Lösung der Schiff'schen Base gibt man eine Lösung von 2,2 g Uranylacetat in 100 ccm Alkohol und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit fällt ein gelboranges, feinkristallines Pulver aus, welches heiß abgesaugt wird. Zur Reinigung wird das Komplexsalz zweimal mit 100 ccm Alkohol ausgekocht. Ausbeute: 2,4 g.

Die Substanz zeichnet sich durch besonders schlechte Löslichkeitsverhältnisse aus, so daß sie sich nicht umkristallisieren läßt. Sie ist in Pyridin, Dioxan, Aceton und Alkohol wenig löslich und fast unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser.

Das Komplexsalz ist weder säure- noch alkalibeständig. Kalte 5%ige Kalilauge und verdünnte Mineralsäuren bewirken sofortige Zerstörung der Verbindung.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0794 g Subst.: 0,0365 g U_3O_8.
7,126 mg Subst.: 0,30 ccm N. (24°, 742 mm).
$C_{22}H_{18}N_2O_4U$. Ber.: 38,88% U. Gef.: 38,99% U.
4,57% N. 4,70% N.

22. Versuch zur Darstellung von o-Oxyacetophenon-o-phenylendiimin-vanadinoxyd.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde in Alkohol, Amylalkohol und Pyridin versucht. Es gelang nicht, ein Komplexsalz im Sinne obiger Formulierung zu isolieren.

23. Versuch zur Darstellung von Resacetophenon-äthylendiimin-uranyl und -vanadinoxyd.

Bei dem Versuch zur Darstellung der beiden Komplexsalze auf dem üblichen Wege, mit Alkohol als Lösungsmittel, wurden die Ausgangsprodukte zurückerhalten. Bei zweitägigem Erwärmen in Pyridin wurden amorphe, nicht kristallisierbare Produkte gewonnen; die Analyse ergab keine Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Werten.

B. Komplexsalze mit Nebenvalenzsechserringen.

1. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-uranyl.

Man gibt zu einer Lösung von 0,3 g Salicylaldehyd-trimethylendiimin in 50 ccm Alkohol 0,4 g Uranylacetat und erwärmt das Gemisch 4 Stunden zum Sieden; die Farbe der Lösung ändert sich von gelb nach rot. Man filtriert vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 30 ccm ein. Nach längerem Stehen kristallisiert das Komplexsalz in schönen, roten Täfelchen aus Ausbeute: 0,35 g.

Die Verbindung ist sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Methanol und Äthanol, wenig löslich in Chloroform, Aceton und Benzol und kaum löslich in Äther, Ligroin und Wasser. In Eisessig löst sie sich mit gelber Farbe unter Zersetzung. Gegen 10%iges Alkali ist das Komplexsalz nur in der Kälte stabil.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

0,0823 g Subst.: 0,0419 g U_3O_8.
4,826 mg Subst.: 0,216 ccm N. (23°, 757 mm).
$C_{17}H_{16}O_4N_2U$. Ber.: 43,31% U. Gef.: 43,18% U.
5,09% N. 5,14% N.

2. Salicylaldehyd-trimethylendiimin-vanadinoxyd.

0,3 g Salicylaldehyd-trimethylendiimin und 0,18 g pulverisiertes Vanadylacetat werden in 150 ccm Methanol 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird heiß vom ungelöstem Vanadylacetat abfiltriert und die Lösung auf 50 ccm eingeengt. Das Komplexsalz kristallisiert beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln aus. Ausbeute: 0,35 g.

Die Substanz ist mit grüngelber Farbe gut löslich in Pyridin, wenig löslich in Methanol, Chloroform und Eisessig; sie ist kaum löslich in Wasser, Ligroin und Äther. In konz. Schwefelsäure ist sie mit grüner Farbe löslich; sie läßt sich aus dieser Lösung mit Eiswasser nicht wieder ausfällen. 10%ige Kalilauge bewirkt auch in der Wärme keine Veränderung der Verbindung.

Analyse der lufttrockenen Verbindung.

0,0621 g Subst.: 0,0164 g V_2O_5.

6,722 mg Subst.: 0,472 ccm N. (21°, 749 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2V$. Ber.: 14,69% V. Gef.: 14,79% V.

8,07% N. 8,12% N.

Das Komplexsalz fällt in der Farbgebung vollkommen aus der Reihe der bisher dargestellten Verbindungen. Alle Vanadinkomplexsalze sind frei von Addenden grün bis blau gefärbt, während diese Verbindung goldgelbe Farbe besitzt.

3. Versuch zur Darstellung von Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-uranyl und -vanadinoxyd.

Die Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen führten nicht zum Ziel. Dabei wurde sowohl in der Wahl des Lösungsmittels als auch in den Reaktionsbedingungen variiert. Es wurden stets die Ausgangsprodukte zurückerhalten.

C. Versuche zur Darstellung von Komplexsalzen mit höhergliedrigen Nebenvalenzringen.

1. Mit Salicylaldehyd-tetramethylendiimin.

Bei 5 stündigem Erwärmen von Salicylaldehyd-tetramethylendiimin mit Uranylacetat bezw. Vanadylacetat in Pyridin wurde ein gelbes, uranhaltiges Produkt bezw. eine schmutzig braune, vanadinhaltige Substanz erhalten; diese Verbindungen waren nicht kristallisierbar. Die gefundenen Analysenwerte stimmten in keiner Weise mit den theoretisch geforderten Werten überein.

2. Mit Salicylaldehyd-pentamethyldiimin.

Die Darstellung des Uranylkomplexsalzes wurde auf dem üblichen Wege mit Alkohol als Lösungsmittel versucht. Es wurde ein gelbes, nichtkristallisierbares Pulver erhalten. Die Analyse zeigte, daß es sich nicht um die gesuchte Komplexverbindung handelte. Beim Erwärmen von Salicylaleehyd-pentamethylendiimin mit Vanadylacetat in Pyridin resultierte ein grünes Produkt, welches nicht kristallisierbar war; dieses stellt nicht das gesuchte Komplexsalz dar.

3. Mit Salicylaldehyd-4,4'-diaminostilben.

Man gibt eine Lösung von 1 g Salicylaldehyd-4,4'-diaminostilben in 200 ccm Xylol vorsichtig zu einer heißen Lösung von 1 g Uranylacetat in 150 ccm Alkohol; es fällt ein ziegelroter Niederschlag aus. Darauf wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und der Niederschlag abgesaugt. Das Produkt läßt sich nicht umkristallisieren. Die Analyse ergab keine Übereinstimmung mit den theoretisch geforderten Werten des gesuchten Komplexsalzes. Bei dem Versuch zur Darstellung des Vanadinkomplexsalzes wurden die Ausgangsprodukte zurückerhalten.

4. Mit Bis-salicylal-4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfosaurem-Natrium.

Beim 4-stündigem Erwärmen der Schiff'schen Base mit einer alkoholischen Lösung von Uranlyacetat wurde ein rotbraunes, uranhaltiges Pulver erhalten. Es handelte sich nicht um das gesuchte Uranylkomplexsalz. Mit Vanadylacetat konnte kein Umsatz erzwungen werden.

5. Mit Bis-salicylal-benzidin.

Alle Versuche zur Darstellung von Uranyl- und Vanadinoxydkomplexsalzen der Benzidinreihe schlugen fehl. Es wurden stets die Ausgangsprodukte zurückerhalten.

D) Austausch von komplexocyclisch gebundenen Zentralatomen gegen Vanadin.

1. Ersatz von Magnesium durch Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium.

Man erwärmt eine Lösung von 0,3 g Salicylaldehyd-äthylendiimin-magnesium [1]) in 30 ccm Pyridin mit 0,2 g Vanadylacetat 5 Stunden am Rückfluß. Nach kurzer Zeit färbt sich die anfangs fast farblose Lösung intensiv grün. Es wird heiß vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung der Kristallisation überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich schokoladenbraune, lange, verfilzte Nadeln aus, welche abgesaugt und in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt werden. Ausbeute 0,14 g.

Die Substanz ist in allen ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit dem von uns dargestellten Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd. Die braunen Nadeln enthalten ein Mol Pyridin. Die Analyse einer bei 180° im Vakuum getrockneten Substanzprobe erbringt den einwandfreien Beweis für die stattgefundene Austauschreaktion.

0,0842 g Subst.: 0,0232 g V_2O_5.
5,334 mg Subst.: 0,391 ccm N. (21°, 759 mm).
$C_{16}H_{14}O_3N_2V$. Ber.: 15,30% V. Gef.: 15.43% V.
8,41% N. 8,50% N.

2. Ersatz von Eisen durch Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0,5 g Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrioxyd [2]) in 40 ccm Pyridin 0,3 g feinpulverisiertes Vanadylacetat und erwärmt 5 Stunden zum Sieden. Das Vanadylacetat geht nach und nach in Lösung; die Farbe der Lösung ändert sich von dunkelrot nach grün. Es wird heiß vom ungelösten Vanadylacetat abfiltriert und die Lösung erkalten lassen.

[1]) P. Pfeiffer, Breith, Lübbe und Tsumaki, A. 503, 124 (1933).
[2]) P. Pfeiffer und Tsumaki, A. 503. 120.

Nach kurzer Zeit kristallisieren schokoladenbraune, verfilzte Nadeln aus. Ausbeute: 0,35 g.

Die Verbindung ist vollkommen eisenfrei; es handelt sich auch hier um Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd. Es ist also gelungen, das Eisen durch Vanadin zu verdrängen.

3. Versuch zum Ersatz von Kupfer durch Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer.

Beim dreitägigen Kochen einer Lösung von Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer [1]) in Pyridin mit Vanadylacetat wurden quantitativ die Ausgangspunkte zurückerhalten. Das Kupfer ist also unter diesen Bedingungen nicht durch Vanadin zu ersetzen.

Ersatz von Vanadin durch Kupfer im Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd.

Wie der vorige Versuch zeigt, gelingt es nicht, das Kupfer im Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer durch Vanadin zu verdrängen. Der Grund liegt darin, daß umgekehrt das Vanadin im Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd durch Kupfer verdrängt wird.

0,2 g Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadinoxyd werden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 0,4 g Kupferacetat versetzt. Man erhitzt zwei Stunden am Rückfluß, filtriert vom Ungelösten und versetzt die Lösung mit Wasser. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von grün nach blau. Nach einiger Zeit fällt unter Rühren ein grünes, kristallines Produkt aus, welches abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wird. Ausbeute: 0,18 g.

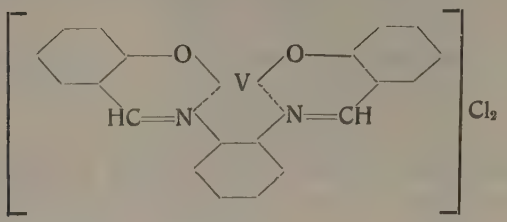
Die erhaltene Verbindung ist nicht das ursprüngliche Salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadoxinoxyd, sondern es handelt sich hier um Salicylaldehyd-äthylendiimin-kupfer.

---

[1]) P. Pfeiffer und Breith, A. 503, 110.

E. Bestimmung der Wertigkeit des Vanadins und der Konstitution der Vanadinkomplexsalze.

1. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-dichlorid.



Man leitet in eine methylalkoholische Lösung von Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd einen langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas ein. Nach kurzer Zeit fällt ein feinkristalliner, schwarzer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit Methanol gewaschen wird. Ausbeute: 96% der Theorie.

Die Substanz löst sich mit grüner Farbe gut in Pyridin, wenig in Methanol, Äthanol, Benzol und Eisessig; sie ist unöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Analyse der bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

4,370 mg Subst.: 8,855 mg CO_2; 1,334 mg H_2O.
5,234 mg Subst.: 0,298 ccm N. (21°, 749 mm).
5,193 mg Subst.: 3,300 mg AgCl.
6,604 mg Subst.: 1,360 mg V_2O_5.

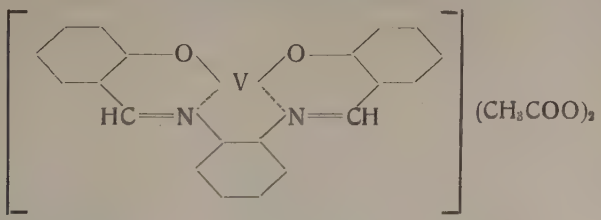
$C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2V$.	Ber.:	Gef.:
	55,05% C.	55,26% C.
	3,22% H.	3,41% H.
	6,42% N.	6,51% N.
	16,27% Cl.	15,88% Cl.
	11,70% V.	11,54% V,

Die Analyse stimmt also sehr gut auf ein Dichlorid. Es ist somit bewiesen, daß die erhaltene Substanz ein Dichlorid darstellt. Damit liegt die Wertigkeit des Vanadins fest. Das Vanadin ist in unseren Verbindungen vierwertig.

Beweis der jonoiden Struktur des Dichlorids.

Wenige Milligramme des Dichlorids werden mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure verrieben; es entweicht sofort Chlorwasserstoff. Das Komplexradikal wird durch die konz. Schwefelsäure nicht zerstört. Es bildet sich lediglich aus dem Dichlorid das Sulfat; dieses ist nur in konz. Schwefelsäure beständig und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder zum ursprünglichen Oxyd hydrolysiert. Damit ist die jonoide Struktur des Komplexsalzes eindeutig festgestellt.

2. Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadin-diacetat.



0,5 g Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-vanadinoxyd werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst; die Lösung wird 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es kristallisieren schöne, grüne rhombische Platten aus, welche abgesaugt und gründlich mit Methanol gewaschen werden. Beim Trocknen der Substanz im Vakuum bei 100° tritt kein Gewichtsverlust auf. Ausbeute: 0,32 g.

Die Substanz löst sich sehr gut mit grüngelber Farbe in Pyridin, Chloroform und Dioxan; beim Erwärmen löst sie sich wenig in Benzol, Alkohol und Eisessig. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit rotvioletter Farbe; aus dieser Lösung läßt sich das ursprüngliche Oxyd mit Wasser wieder ausfällen. Der doppelte Umsatz des Diacetats mit Ammoniumchlorid zum Dichlorid gelingt nicht.

Analyse:

5,131 mg Subst.: 11,155 mg CO_2 : 1,900 mg H_2O.
5,860 mg Subst.: 0,307 ccm N. (22°, 761 mm).
9,144 mg Subst.: 1,734 mg V_2O_5.

$C_{24}H_{20}O_6N_2V$.	Ber.: 59,59% C.	Gef.: 59,30% C.
	4,18% H.	4,14% H.
	5,80% N.	6,07% N.
	10,58% V.	10,62% V.

Die recht genauen Analysenwerte lassen einwandfrei auf ein Diacetat obiger Formulierung schließen. Die Existenz des Diacetats bietet eine weitere Stütze für die Vierwertigkeit des Vanadins in unseren Komplexsalzen.

III. Uranyl- und Vanadinkomplexsalze optisch aktiver Schiff'scher Basen.

A. Darstellung der Komplexsalze.

1. Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-uranyl.

1,4 g Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin und 2 g Uranylacetat werden in 150 ccm Alkohol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Man filtriert vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 50 ccm ein. Nach längerem Stehen kristallisiert das Komplexsalz in leuchtend roten, derben Kristallen aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung analysenrein; sie enthält ein Mol Lösungsmittel. Ausbeute: 70% der Theorie.

Die Substanz ist mit leuchtend roter Farbe sehr gut löslich in Äthylalkohol und Pyridin, gut löslich in Methanol, Chloroform, Dioxan und Aceton, wenig löslich in Benzol, Toluol und Äther und fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Konz. Schwefelsäure und warme 10%ige Kalilauge bewirken sofortige Zersetzung der Verbindung.

a) Verlustbestimmung der alkoholhaltigen Substanz.

Die Substanz wurde lufttrocken eingewogen und bis zur Gewichtskonstanz bei 145° im Vakuum getrocknet.

0,1523 g Subst.: 0,0119 g Verlust.
Ber.: 7,72% Äthanol für ein Mol.
Gef.: 7,81% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der von Lösungsmittel befreiten Substanz.

0,1042 g Subst.: 0,0530 g U_3O_8.
6,448 mg Subst.: 0,285 ccm N. (23°, 753 mm).
$C_{17}H_{16}O_4N_2U$. Ber.: 43,27% U. Gef.: 43,13% U.
5,09% N. 5,05% N.

2. Salicylaldehyd-d(—) propylendiimin-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 1,4 g Salicylaldehyd-d(—)-propylendiimin in 200 ccm Alkohol 0,8 g feinpulverisiertes Vanadylacetat und erwärmt das Gemisch 6 Stunden zum Sieden. Dann wird heiß vom ungelösten Vanadylacetat abfiltriert und die grüne Lösung auf 100 ccm eingeengt. Nach einiger Zeit kristallisiert das gesuchte Komplexsalz in graugrünen, verfilzten Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Verbindung analysenrein. Ausbeute: 82% der Theorie.

Die graugrünen Nadeln enthalten ein Mol Alkohol; beim Trocknen auf 145° im Vakuum ändert sich die Farbe nach rein grün.

Die Substanz ist kaum löslich in Wasser und Ligroin, wenig löslich in Benzol, Toluol und Äther, gut löslich mit grüner Farbe in Methanol, Äthanol, Chloroform und Aceton und sehr gut löslich in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit tiefblauer Farbe: in 10%iger Kalilauge bleibt sie auch beim Erwärmen unverändert.

a) Verlustbestimmung der äthanolhaltigen Substanz.

0,1563 g Subst.: 0,0182 g Verlust
Ber.: 11,70% Äthanol für ein Mol.
Gef.: 11,65% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der getrockneten Substanz.

0,0874 g Subst.: 0,0230 g V_2O_5.
4,726 mg Subst.: 0,327 ccm N. (21°, 766 mm).
$C_{17}H_{16}O_3N_2V$. Ber.: 14,68% V. Gef.: 14,74% V.
8,07% N. 8,10% N.

3. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin-vanadinoxyd.

Die Darstellung dieser Verbindung verläuft vollkommen analog der des Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-vanadinoxyds. Das Komplexsalz kristallisiert mit einem Mol Alkohol in graugrünen, verfilzten Nadeln. Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei der Verbindung 2.

a) Verlustbestimmung.

Eine lufttrockene Substanzprobe wurde 4 Stunden im Vakuum bei 145° getrocknet.

0,0256 g Subst.: 0,0030 g Verlust.
Ber.: 11,68% Äthanol für ein Mol.
Gef.: 11,72% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der getrockneten Substanz.

6,784 mg Subst.: 1.78 mg V_2O_5.
4,522 mg Subst.: 0,324 ccm N. (22°, 745 mm).
$C_{17}H_{16}O_3N_2V$. Ber.: 14,68% V. Gef.: 14,70% V.
8,07% N. 8,15% N.

4. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-uranyl.

Man gibt zu einer Lösung von 0,1 g Salicylaldehyd(—)diphenyläthylendiimin in 50 ccm Alkohol 0,1 g Uranylacetat und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Darauf wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat auf 20 ccm eingeengt. Nach längerer Zeit kristallisiert das Komplexsalz in kleinen, orangen Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Verbindung analysenrein. Ausbeute: 0,084 g.

Die Substanz ist mit orangegelber Farbe sehr gut löslich in Pyridin, gut löslich in Chloroform, Methanol und Äthanol, wenig löslich in Benzol und Aceton und fast unlöslich in Wasser und Ligroin. In Eisessig löst sich die Verbindung mit gelber Farbe unter Zersetzung; bei längerem Erwärmen in 10%iger Kalilauge wird sie ebenfalls zerstört.

Analyse der bei 120° getrockneten Substanz.

5,742 mg Subst.: 2,358 mg U_3O_8

4,324 mg Subst.: 0,155 ccm N. (22°, 763 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2U$. Ber.: 34,62% U. Gef.: 34,80% U.
4,07% N. 4,16% N.

5. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd.

0,2 g Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin und 0,09 g feinpulverisiertes Vanadylacetat werden in 100 ccm Methanol 5 Stunden zum Sieden erwärmt. Dann wird vom ungelösten Vanadylacetat abfiltriert und die Lösung auf 30 ccm eingedampft. Über Nacht kristallisiert das Komplexsalz in weichen, verfilzten, hellbraunen Nädelchen aus. Beim Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man die Verbindung leicht analysenrein. Ausbeute: 0,05 g.

Die Substanz löst sich mit grüner Farbe sehr gut in Pyridin, Aceton und Chloroform; sie ist gut löslich in Eisessig, Methanol, Äthanol und Benzol, kaum löslich in Wasser, Äther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblauer Farbe unter Zersetzung; gegen 10%ige Kalilauge ist sie auch in der Wärme beständig. Beim Trocknen bei 145° im Vakuum tritt kein Gewichtsverlust ein; auch die Farbe ändert sich nicht.

Analyse der getrockneten Substanz.

5,082 mg Subst.: 0,944 mg V_2O_5.

6,624 mg Subst.: 0,337 ccm N. (20°, 756 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_2V$. Ber.: 10,50% V. Gef.: 10.41% V.
5,78% N. 5,89% N.

6. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vanadinoxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0,7 g Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan in 30 ccm Pyridin 0,4 g feingepulvertes Vanadylacetat und erhitzt das Gemisch 5 Stunden am

Rückfluß. Darauf wird vom ungelösten Vanadylacetat abfiltriert und die grüne Lösung mit Äther versetzt; es fällt ein hellgrüner Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man das Komplexsalz in grünen Drusen analysenrein. Ausbeute: 0,2 g.

Die Verbindung löst sich sehr gut mit grüner Farbe in Pyridin, Eisessig und Chloroform; sie ist gut löslich in Methanol, Äthanol und Aceton, wenig löslich in Benzol und Xylol und praktisch unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzig-grüner Farbe unter Zersetzung; gegen 10%ige Kalilauge ist die Verbindung auch in der Wärme stabil.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

9,246 mg Subst.: 2,018 mg V_2O_5.

2,362 mg Subst.: 0,138 ccm N. (18°, 759 mm).

$C_{22}H_{24}O_3N_2V$. Ber.: 12,28% V. Gef.: 12,23% V.
6,75% N. 6,84% N.

7. Versuch zur Darstellung von Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-uranyl.

0,35 g Schiff'sche Base wurde in 30 ccm Methanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 0,4 g Uranylacetat in 100 ccm Methanol versetzt. Die Farbe der Lösung schlug sofort von gelb nach orangerot um. Das Gemisch wurde 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann auf 20 ccm eingeengt. Es gelang nicht, das Komplxesalz in fester Form zu erhalten.

8. Versuche zur Darstellung von Bis-salicylal-bis-aminomethyl-camphocean-uranyl und -vanadinoxyd.

Bei den Versuchen zur Darstellung dieser Komplexsalze wurde weitgehend in der Wahl des Lösungsmittels variiert und unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen gearbeitet. Es konnten keine einheitlichen Produkte gefaßt werden.

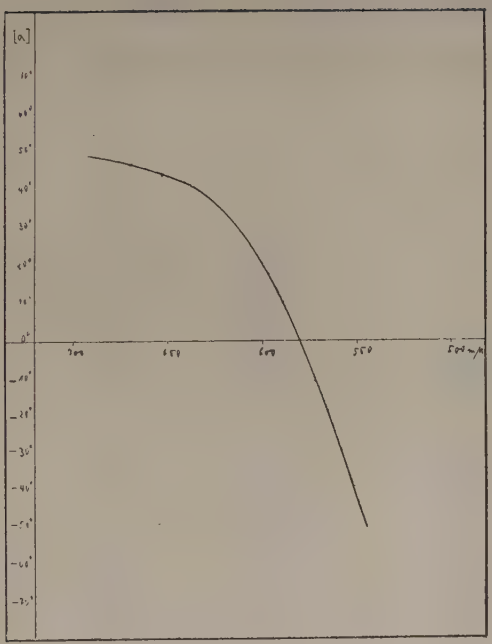
B. Das Drehungsvermögen der Uranylkomplexsalze.

Es wurden die Uranylkomplexsalze von Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin und Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin dargestellt und polarimetrisch vermessen. Beim Salicylaldehyd-(—)diphenylendiimin-uranyl wurden keine reproduzierbaren Werte erhalten. Die Drehkurve von Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin-uranyl verläuft insofern anomal, als sie von positiven Werten zu negativen Werten abfällt; sie zeigt jedoch keine Cottonschleifen.

Salicylaldehyd-d(—)propylendiimin in Alkohol gelöst:

$c = 0{,}384\,\%$, $L = 1$ dm, $t = 21°$.

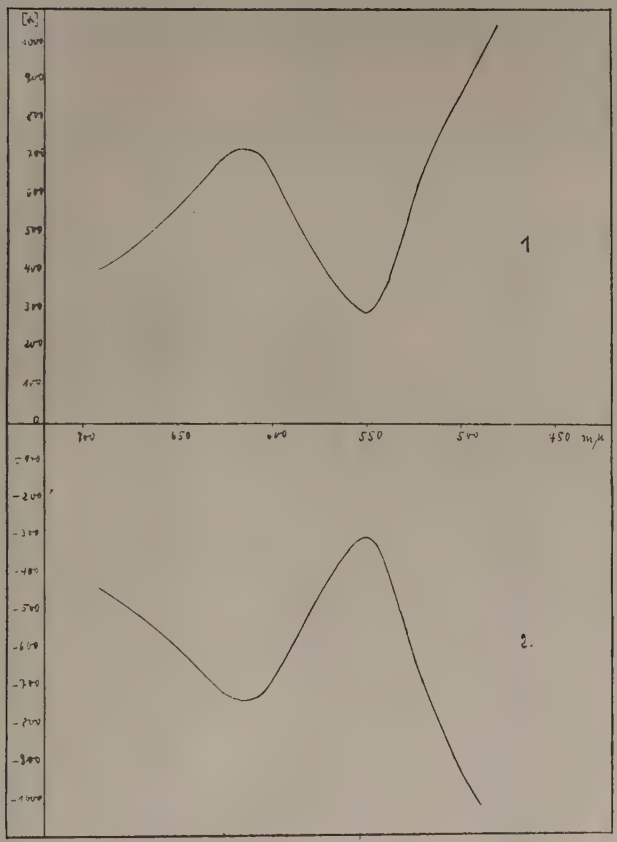
Wellenlänge in $m\mu$	α	$[\alpha]$
692	+ 0.19	+ 49.5
670	+ 0.18	+ 47.0
653	+ 0.17	+ 44.3
638	+ 0.16	+ 41.6
626	+ 0.15	+ 39.0
616	+ 0.13	+ 34.0
607	+ 0.10	+ 26.0
597	+ 0.07	+ 18.4
589	+ 0.04	+ 10.4
581	0.00	0.0
572	— 0.04	— 10.4
565	— 0.07	— 18.4
558	— 0.11	— 28.7
551	— 0.15	— 39.0
545	— 0.19	— 49.5


[a]
0°
-30°
-40°
550

C. Die anomale Rotationsdispersion der Vanadinkomplexe.

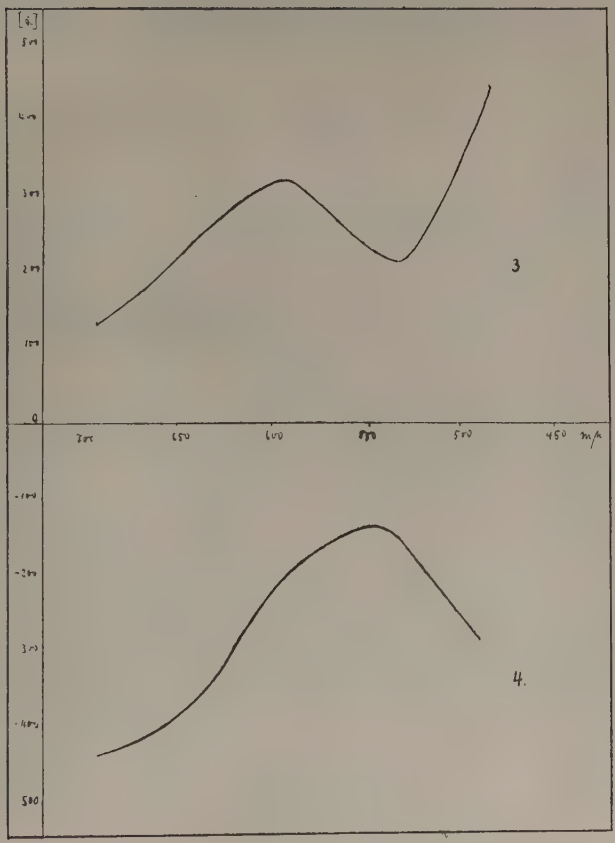
1. Salicylaldeyhd-d(—)propylendiimin-vanadinoxyd in Äthylalkohol gelöst: c = 0,0442%, L = 1 dm, t = 22°.
2. Salicylaldehyd-l(+)propylendiimin-vanadinoxyd in Äthylalkohol gelöst: c = 0,0536%, L = 1 dm, t = 22°.

Wellenlänge in mμ	Lösung 1		Lösung 2	
	α	[α]	α	[α]
692	+ 0.18	+ 407	— 0.23	— 430
670	+ 0.21	+ 475	— 0.27	— 504
653	+ 0.245	+ 555	— 0.31	— 578
638	+ 0.28	+ 634	— 0.345	— 644
626	+ 0.31	+ 701	— 0.38	— 710
616	+ 0.32	+ 724	— 0.39	— 729
607	+ 0.315	+ 712	— 0.385	— 718
597	+ 0.28	+ 634	— 0.35	— 654
589	+ 0.24	+ 543	— 0.31	— 579
581	+ 0.205	+ 464	— 0.27	— 504
572	+ 0.18	+ 407	— 0.23	— 430
565	+ 0.16	+ 362	— 0.20	— 374
558	+ 0.14	+ 317	— 0.175	— 327
551	+ 0.13	+ 294	— 0.16	— 298
545	+ 0.14	+ 317	— 0.17	— 317
539	+ 0.17	+ 385	— 0.21	— 392
533	+ 0,21	+ 475	— 0.26	— 486
528	+ 0.24	+ 543	— 0.30	— 560
523	+ 0.28	+ 634	— 0.345	— 644
517	+ 0.32	+ 724	— 0.39	— 729
512	+ 0.34	+ 770	— 0.42	— 783
507	+ 0.36	+ 815	— 0.45	— 839
502	+ 0.38	+ 860	— 0.48	— 895
497	+ 0.40	+ 905	— 0.51	— 950
493	+ 0.42	+ 950	— 0.54	—1008


[α]
650
600
550
500
450 mμ
1
2.

3. Salicylaldehyd-(—)diphenyläthylendiimin-vanadinoxyd in Methanol gelöst: c = 0,075%, L = 1 dm, t = 20°.
4. Bis-salicylal-cis-1,2,2-trimethyl-1,3-diamino-cyclopentan-vanadinoxyd in Methanol gelöst: c = 0,052%, L = 2,2 dm, t = 19°.

Wellenlänge in mμ	Lösung 3		Lösung 4	
	α	[α]	α	[α]
692	+ 0.10	+ 133	— 0.50	— 437
670	+ 0.13	+ 173	— 0.48	— 420
653	+ 0.16	+ 213	— 0.45	— 493
638	+ 0.185	+ 247	— 0.41	— 359
626	+ 0.205	+ 274	— 0.37	— 323
616	+ 0.22	+ 294	— 0.32	— 280
607	+ 0.23	+ 307	— 0.28	— 245
597	+ 0.235	+ 314	— 0.245	— 215
589	+ 0.24	+ 320	— 0.22	— 192
581	+ 0.23	+ 307	— 0.20	— 175
572	+ 0.215	+ 287	— 0.19	— 166
565	+ 0.20	+ 267	— 0.18	— 157
558	+ 0.19	+ 254	— 0.17	— 148
551	+ 0.18	+ 240	— 0.16	— 140
545	+ 0.17	+ 227	— 0.155	— 135
539	+ 0.165	+ 220	— 0.16	— 140
533	+ 0.16	+ 214	— 0.17	— 148
528	+ 0.165	+ 220	— 0.19	— 166
523	+ 0.18	+ 240	— 0.21	— 184
517	+ 0.20	+ 267	— 0.23	— 201
512	+ 0.22	+ 294	— 0.25	— 218
507	+ 0.235	+ 314	— 0.27	— 236
502	+ 0.25	+ 334	— 0.28	— 245
497	+ 0.27	+ 360	— 0.30	— 262
493	+ 0.29	+ 388	— 0.32	— 280


3
4.
m/μ

IV. Anhang.

A. Darstellung von Kupfer- und Nickelkomplexsalzen der Diphenyläthylendiaminreihe.

1. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-kupfer.

0,6 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,6 g Diphenyläthylendiamin-hydrochlorid und 0,4 g Natriumacetat werden in 50 ccm Alkohol am Rückfluß erwärmt. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit tief blaugrün. Nach eineinhalb Stunden fällt ein blaugrauer, kristalliner Niederschlag aus; zur vollständigen Ausfällung des Komplexsalzes versetzt man das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser. Ausbeute: 98% der Theorie.

Beim Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Verbindung in violettgrauen Nadeln analysenrein. Das Komplexsalz kristallisiert mit einem Mol Chloroform.

Die Substanz ist mit grüner Farbe sehr gut löslich in Pyridin, mit roter Farbe sehr gut löslich in Chloroform und Eisessig; sie löst sich mit grüner Farbe gut in Benzol und Dioxan, ist aber wenig löslich in Aceton, Methanol und Äthanol. In Ligroin, Äther und Wasser ist sie praktisch unlöslich. Das Komplexsalz ist gegen 2n-Natronlauge und 2n-Schwefelsäure beständig; mit konz. Schwefelsäure tritt sofort Zersetzung ein.

a) Verlustbestimmung der chloroformhaltigen Substanz.

Die in einer Choroformatmosphäre aufbewahrte Substanz wurde 5 Stunden bei 120° getrocknet.

0,0897 g Subst.: 0,0177 g Verlust.
Ber.: 19,88% Chloroform für ein Mol.
Gef.: 19,74% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der getrockneten Substanz.

0,0698 g Subst.: 0,0116 g CuO:
5,324 mg Subst.: 0,277 ccm N. (20°, 748 mm)
$C_{18}H_{22}O_2N_2Cu$. Ber.: 13,21% Cu. Gef.: 13,28% Cu.
5,82% N. 5,96% N.

2. Salicylaldehyd-diphenyläthylendiimin-nickel.

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Diphenyläthylendiamin-hydrochorid in 50 ccm 80%igem Alkohol 0,4 g Natriumacetat und 0,6 g Salicylaldehyd-nickel und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit bildet sich eine tiefrote Lösung. Das gesuchte Komplexsalz fällt nach zweistündigem Kochen in kleinen, roten Kristallen aus; diese werden nach dem Erkalten und zur Entfernung von nebenher gebildeter Schiff'scher Base mit Benzol gewaschen. Ausbeute 84% der Theorie.

Beim Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Komplexverbindung in schönen, tiefroten Würfeln; diese enthalten ein Mol Chloroform.

Die Substanz ist sehr gut löslich in Pyridin, mit roter Farbe gut löslich in Xylol und Benzol, wenig löslich in Aceton und Chloroform, kaum löslich in Äther, Ligroin und Wasser. 2-n Schwefelsäure und 2n-Natronlauge bewirken keine Veränderung der Verbindung.

a) Verlustbestimmung der chloroformhaltigen Substanz.

0,0975 g Subst.: 0,0195 g Verlust.
Ber.: 20,06% Chloroform für ein Mol.
Gef.: 20,01% Gewichtsverminderung.

b) Analyse der von Chloroform befreiten Substanz.

0,0706 g Subst.: 0,0111 g NiO.
6,846 mg Subst.: 0,353 ccm N. (20°, 748 mm)
$C_{28}H_{22}O_2N_2Ni$. Ber.: 12,31% Ni. Gef.: 12,36% Ni.
5,87% N. 5,91% N.

B. Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid als Modellkatalase für das Leuchten von 3-Aminophthalsäure-hydrazid.

3-Aminophthalsäure-hydrazid (Luminol) [1]) gibt in wässriger Sodalösung mit wenig Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator eine wundervolle, intensiv blaue, anhaltende Chemilumineszenz. [2]) Es ist von Interesse, daß Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid [3]) diesen Leuchtvorgang in ähnlicher Weise wie Hämin auslösen und katalysieren kann.

Versuch:

4 mg 3-Aminophthalsäure-hydrazid werden in 50 ccm 2%iger Sodalösung gelöst und mit 2 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die vollkommen dunkle Lösung wird in 2 gleiche Teile geteilt. Zu einem Teil gibt man 6 mg Hämin und zum anderen Teil 3 mg Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid (äquimolekulare Mengen). Beim Durchschütteln der Lösungen erstrahlen diese in intensiv blauem Licht. Die Leuchtfarbe der mit Salicylaldehyd-äthylendiimin-ferrichlorid versetzten Lösung ist violettstichig und nicht ganz so intensiv wie die der mit Hämin versetzten Lösung Das Leuchten hält bei beiden Lösungen stundenlang an.

---

[1]) E. H. Hundress, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 241 (1934).
[2]) K. Gleu u. Pfanstiel, Journ. pr. Ch. 146, 137 (1936).
[3]) P. Pfeiffer, Ann. 503, 120.

Lebenslauf.

Am 2. November 1912 wurde ich, Hermann Thielert, als Sohn des Werkmeisters Hermann Thielert und seiner Ehefrau Klara, geb. Großjohann, in Wuppertal-Elberfeld geboren. Ich bin arischer Abstammung und katholischer Konfession. Nach siebenjährigem Besuch der Volksschule in Leverkusen-Wiesdorf trat ich Ostern 1926 in die Untertertia der Aufbauschule zu Köln ein und verließ diese Anstalt Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife. Vom Sommersemester 1932 an studierte ich Chemie an der Universität Bonn. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Juni 1934, das zweite Verbandsexamen im September 1935.

Unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Pfeiffer begann ich dann im Oktober 1935 die vorliegende Arbeit, die ich im Januar 1937 zum Abschluß brachte. Im Sommersemester 1936 war ich Hilfsassistent im Medizinerpraktikum und im Wintersemester 1936/37 Hilfsassistent in der anorganisch-analytischen Abteilung des Chemischen Institutes Bonn. Ab März 1937 bin ich außerplanmäßiger Assistent im Bonner Chemischen Institut.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni.